

Philipps



Universität
Marburg

Untersuchung der Elektronendynamik von Si(111) 7×7 und Entwicklung eines Flugzeitspektrometers für die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Dipl.-Phys.
Andreas Damm
aus Marburg

Universitätsstadt Marburg 2011

Philipps-Universität Marburg
Fachbereich Physik

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Eingereicht am:	21. Oktober 2011
Als Dissertation angenommen am:	16. November 2011
Mündliche Prüfung am:	18. November 2011
Erstgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. rer. nat. Kerstin Volz
Hochschulkennziffer:	1180

DAMM, Andreas:

Untersuchung der Elektronendynamik von $Si(111) 7\times 7$ und Entwicklung eines Flugzeitspektrometers für die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission,
Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2011

Textsatz durch den Autor mit L^AT_EX

So eine Arbeit wird eigentlich
nie fertig, man muß sie für
fertig erklären, wenn man nach
Zeit und Umständen das
Möglichste getan hat.

*(Johann Wolfgang von Goethe,
Italiänische Reise II, Neapel,
Caserta, 16. März 1787)*

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei wesentliche Bestandteile. Der erste Teil stellt neue Untersuchungen der Elektronendynamik der Si(111) 7×7 Oberfläche mit zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission vor. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der Aufbau und die Demonstration der Leistungsfähigkeit eines neuen Elektronenflugzeitspektrometers beschrieben.

Wenn auch Silizium heutzutage die Basis vieler technologischer Anwendungen bildet und seine Volumeneigenschaften, wie auch die Struktur seiner Oberflächen, schon lange Gegenstand intensiver Untersuchungen sind, so stellt die vorliegende Arbeit meines Wissens die erste systematische Untersuchung der Elektronendynamik von Si(111) 7×7 mit zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission dar. Es zeigt sich, dass die Elektronendynamik dieser Oberfläche durch Adatomzustände und das Volumenleitungsband bestimmt werden. Die Population des Adatombands ist dabei auf kurzen Zeitskalen nach optischer Anregung durch eine heiße Elektronenverteilung charakterisiert, die innerhalb von einigen hundert Femtosekunden thermalisiert. Auf etwa gleicher Zeitskala bildet sich die Signatur des Leitungsbandminimums in den Photoemissionsspektren aus. Diese kann in normaler Emission beobachtet werden, obwohl das Leitungsbandminimum von Silizium weitab des Γ Punktes zu finden ist. Durch Variation verschiedener Parameter des Experiments wird die Vermutung nahe gelegt, dass Elektronen aus dem Adatomband in das Leitungsband von Silizium gelangen. Für letzteres beobachtet man auf kurzen Zeitskalen eine Abhängigkeit der Elektronendynamik vom Parallelimpuls, die vermutlich durch Intrabandprozesse in Verbindung mit Elektron-Phonon Streuung bedingt ist. Während sich die Thermalisierung der Elektronen innerhalb des Adatombands in einer Energieabhängigkeit der Populationsentwicklung äußert, zeigt die Elektronendynamik dieses Zustands keine Abhängigkeit vom Parallelimpuls. Zusammen mit der nicht vorhandenen Dispersion deutet dies auf einen Zustand mit eher lokalisiertem Charakter hin. Aus der Verteilung der Photoemissionsintensität in Parallelimpulsrichtung lässt sich die Lokalisierung im Ortsraum innerhalb einer 7×7 Einheitszelle abschätzen. Sowohl das Leitungs- als auch das Adatomband weisen eine extrem langlebige Komponente in ihrer Populationsdynamik auf. Neben der Rekombination durch Defektzustände können die Elektronen prinzipiell auch strahlend mit Löchern im Valenzband rekombinieren. Systematische Untersuchungen der Elektronendynamik als Funktion der Temperatur könnten die Rolle von Phononen beim Zerfall der angeregten Elektronen aufdecken.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Konzeption, dem Aufbau und der Demonstration der Leistungsfähigkeit eines neuen Elektronenflugzeitspektrometers für den Einsatz in zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsexperimenten. Das Design des Spektrometers wurde mit einer variablen Driftstrecke flexibel ausgelegt, um je nach Bedarf die Energieauflösung oder den Akzeptanzwinkel zu maximieren. Durch den Einsatz eines ortsauflösenden Detektors ist es erstmals möglich, neben der Energie auch den vollen Parallelimpulsvektor photoemittierter Elektronen simultan zu

messen und Elektronen aus Oberflächenzuständen damit vollständig zu charakterisieren. Prinzipbedingt wird die Energie- aber auch die Orts- und damit die Impulsauflösung in erster Linie durch die elektronisch erreichbare Zeitauflösung bestimmt. Anhand der Breite des von gestreuten Photonen induzierten Signals kann diese auf besser als 150 ps bestimmt werden. Für die minimal einstellbare Driftstrecke von etwa 40 nm folgt für eine kinetische Energie von 1 eV eine Energieauflösung unter 5 meV. Damit unterschreitet die durch das Spektrometer erreichbare Energieauflösung im Bereich typischer kinetischer Energien in Zweiphotonen-Photoemissionsexperimenten die spektrale Bandbreite von Femtosekundenlaserpulsen deutlich. Die Parallelimpulsauflösung bleibt dabei unterhalb von 5 m\AA^{-1} für Parallelimpulswerte $k_{\parallel} \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$. Gleichzeitig beträgt der maximale Akzeptanzwinkel etwa $\theta_{\max} \approx \pm 25^\circ$.

Die Leistungsfähigkeit des neuen Spektrometers wird anhand der gut charakterisierten Eigenschaften der Bildpotentialzustände der Cu(100) Oberfläche in einem zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsexperiment demonstriert. Durch die Möglichkeit den vollen Parallelimpulsvektor der photoemittierten Elektronen in einer einzigen Messung zu erfassen, kann eine Anisotropie der Lebensdauer von Elektronen im $n = 1$ Bildpotentialzustand auf der nominell flachen Oberfläche nachgewiesen werden, die sich in Übereinstimmung mit Experimenten an vicinalen Cu(100) Oberflächen erklären lässt. Das volle Potential des neuen Spektrometers wird sich jedoch in Zukunft vor allem bei der Untersuchung der Struktur und Dynamik von anisotropen elektronischen Zuständen erschöpfen.

Abstract

This thesis consists of two main parts. The first one reports about recent investigations of the electron dynamics on the Si(111) 7×7 surface employing time- and angle-resolved two-photon photoemission. The second part describes the construction and demonstration of the capabilities of a new electron time-of-flight spectrometer.

Though nowadays Silicon is the basis of many technological applications and its bulk properties as well as the structure of its surfaces has been subject of intense research since a long time, this thesis represents, to my knowledge, the first systematic study of the electron dynamics of Si(111) 7×7 employing time- and angle-resolved two-photon photoemission. It will be shown that the electron dynamics of this surface are governed by adatom and bulk states. The population of the adatom states is characterized by a hot electron distribution on short timescales after optical excitation. These hot electrons thermalize within a few hundred femtoseconds. On a similar timescale, a signature of the conduction band minimum evolves in the photoemission spectra. This feature is observable in normal emission, though the conduction band minimum of Silicon is located far off the $\bar{\Gamma}$ point. Variation of different experimental parameters leads to the suggestion that electrons scatter from the adatom states into the conduction band of Silicon. The latter shows a dependence of the electron dynamics on parallel momentum on short timescales, which probably is caused by intra-band processes and electron-phonon scattering. While thermalization of electrons within the adatom band results in an energy dependence, this state shows no dependence of the electron dynamics on parallel momentum. In conjunction with the observation of a vanishing dispersion this points to an electronic state of localized character. The localization in real space can be estimated from the distribution of the photoemission intensity in momentum space to be within one 7×7 unit cell. The electron population in the conduction band as well as those in the adatom band show a very long-living component. In addition to recombination through defect states, these electrons can undergo radiative recombination with holes in the valence band. Systematic studies of the electron dynamics as a function of temperature could help to unravel the role of phonons in the decay of the excited electrons.

The second part of this thesis reports about the design, construction and demonstration of the capabilities of a new electron time-of-flight spectrometer for applications in time- and angle-resolved two-photon photoemission experiments. The new spectrometer is designed in a flexible manner to maximize either the energy resolution or the acceptance angle, respectively. By employing a position-sensitive electron detector it is possible for the first time to measure the energy as well as all components of the parallel momentum of the photoemitted electrons and thereby to fully characterize electrons from surface states. The energy- and position- and thus the momentum-resolution are governed predominantly by the electronic time-resolution. The time-resolution can be estimated from the width of a peak induced by photons scattered from the sample to

be better than 150 ps. At the minimum of about 40 mm of the adjustable drift distance this leads to a energy resolution below 5 meV for electrons with kinetic energies of 1 eV. Thus, the achievable energy resolution of this spectrometer at typical kinetic energies of two-photon photoemission experiments stays far below the spectral width of femtosecond laser pulses by far. Thereby, the parallel momentum resolution is below $5 \text{ m}\text{\AA}^{-1}$ for parallel momentum values $k_{\parallel} \leq 1 \text{ \AA}^{-1}$. At the same time, the maximum acceptance angle is about $\theta_{\text{max}} \approx \pm 25^\circ$.

The capabilities of the new spectrometer are demonstrated with the help of the well-characterized properties of image-potential states of the Cu(100) surface in a time- and angle-resolved two-photon photoemission experiment. Through the possibility to capture the full vector of parallel momentum in a single measurement an anisotropy of the lifetime of electrons in the $n = 1$ image state on the nominal flat surface can be detected. This anisotropy can be explained in accordance with experiments on vicinal Cu(100) surfaces. Hereafter, the full potential of the new spectrometer will be exploited particularly in the investigation of anisotropic electronic states.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
Abstract	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Zeit- und parallelimpuls aufgelöste Zweiphotonen-Photoemission	5
2.1.1 Beschreibung der zeitaufgelösten 2PPE mittels optischer Blochgleichungen	8
2.1.2 Beschreibung der zeitaufgelösten 2PPE mittels Ratengleichung	11
2.2 Silizium und die Si(111) 7×7 Oberfläche	12
2.2.1 Struktur und Eigenschaften der Si(111) 7×7 Oberfläche	15
2.2.2 Elektronische Struktur von Si(111) 7×7	17
2.2.3 Bandverbiegung und Energiereferenzpunkt	20
2.2.4 Wechselwirkung von Si(111) 7×7 mit atomarem Wasserstoff	21
2.3 Elektronendynamik auf Halbleiteroberflächen	24
2.3.1 Elektronendynamik auf Si(111) 7×7	26
3 Experimentelles	29
3.1 UHV System	29
3.2 Lasersystem und optischer Aufbau	32
3.3 Nichtlineare Optik	34
3.4 Präparation und Charakterisierung der Si(111) 7×7 Oberfläche	37
3.4.1 Präparation der Si(111) 7×7 Oberfläche	38
3.4.2 Wasserstoffadsorption	39
3.4.3 Austrittsarbeit und Energiereferenzpunkt	40
3.4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen	41
3.4.5 Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie	42
4 Zeit- und winkelaufgelöste 2PPE von Si(111) 7×7	47
4.1 Vorbemerkungen	47
4.1.1 Typische Parameter	48
4.2 Identifikation der Beiträge zum Photoemissionsspektrum	49
4.2.1 Abhängigkeit von der Anregungsphotonenenergie	52
4.2.2 Polarisationsabhängigkeit	54
4.2.3 Adsorption von atomarem Wasserstoff	55
4.3 Zeitabhängigkeit der Photoemission	57

4.4	Winkelabhängigkeit der Photoemission	64
4.4.1	Messungen mit dem neuen Flugzeitspektrometer	69
4.5	Diskussion	71
4.6	Zusammenfassung	78
5	Impulsauflösendes Elektronenflugzeitspektrometer	81
5.1	Grundlegende Eigenschaften und Aufbau des Flugzeitspektrometers . .	81
5.1.1	Elektronenspektrometer im Vergleich	83
5.1.2	Vorüberlegungen zum Design des Flugzeitspektrometers	84
5.1.3	Aufbau des Spektrometers	86
5.1.4	Funktionsprinzip des delay-line Detektors	86
5.1.5	Grundlagen der Flugzeitspektrometrie und Eigenschaften des Spektrometers	89
5.2	Impulsaufgelöste Untersuchungen an Cu(100)	97
5.2.1	Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen	97
5.2.2	Präparation und Charakterisierung der Cu(100) Oberfläche . . .	101
5.2.3	Experimentelle Parameter	103
5.2.4	Flugzeitspektren	105
5.2.5	Energiespektren	106
5.2.6	Zweidimensionale $E(k_{\parallel})$ Spektren	108
5.2.7	Zweidimensionale k_x/k_y Spektren	110
5.2.8	Parallelimpulsabhängige Dynamik des $n = 1$	112
5.3	Zusammenfassung der Eigenschaften des Flugzeitspektrometers	119
	Literaturverzeichnis	121
	Abbildungsverzeichnis	135
	Wissenschaftlicher Werdegang	139
	Danksagung	141

1 Einleitung

Im Zuge der zunehmenden Miniaturisierung elektronischer Bauteile gewinnen Prozesse an den Oberflächen der verwendeten Materialien sowie an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Bauteilen immer mehr Gewicht gegenüber den im Inneren der Bauteile ablaufenden Prozesse. So beträgt die *Gatebreite* von Transistoren auf der aktuellen 32 nm Technologie basierender Prozessoren nur etwa 12 nm. Dieser Wert wird sich in den kommenden Jahren mit fortschreitender Verkleinerung der Strukturen, die bis heute im Wesentlichen dem Gesetz von Moore folgt [1], weiter verringern. Der Anteil der Atome in der obersten Lage eines Siliziumwürfels an der Gesamtzahl der Atome lässt sich abschätzen zu $R_{OF} \approx 0.53 \text{ nm}/l_c$, wenn l_c die Kantenlänge des Würfels ist. Für einen Würfel von 10 nm Kantenlänge beträgt dieser Anteil demnach schon über 5 %. Dass viele Eigenschaften einer Oberfläche nicht nur von der zu oberst liegenden, sondern auch von einigen Schichten darunter bestimmt wird [2], verdeutlicht umso mehr die Bedeutung von Grenzflächenprozessen für diese Technologie. Neben der technologischen Herausforderung der weiteren Miniaturisierung besteht vor allem die Notwendigkeit, ein erweitertes Verständnis der fundamentalen Prozesse der Ladungsträgerdynamik an den Ober- und Grenzflächen der beteiligten Materialien zu erlangen.

Eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit baut auf die Informationsübertragung durch optische anstatt elektrische Signale, sowohl für die inter- als auch intraprozessuale Kommunikation. Für die einfache Integrierbarkeit in die heutige, vor allem auf Silizium basierende, Halbleiterelektronik werden vor allem zwei Ziele verfolgt. Neben der aktuell intensiv und erfolgversprechend betriebenen Forschung, III/V Verbindungshalbleiter möglichst defektfrei auf Siliziumsubstraten aufzuwachsen [3], besteht nach wie vor der Wunsch, Optoelektronik direkt auf Basis von Silizium zu realisieren. Während die projizierte Bandstruktur der Oberfläche direkten Charakter besitzen kann, verhindert die indirekte Bandlücke der Volumenbandstruktur von Silizium jedoch eine effiziente strahlende Rekombination von angeregten Ladungsträgern innerhalb des Festkörpers. Trotzdem konnten auch hier in den vergangenen Jahren erste Erfolge erzielt werden [4]. Neben der Relevanz für die Mikro- bzw. Nanoelektronik hat Silizium dabei auch im Bereich der Photovoltaik große technologische Bedeutung. Gegenwärtig bestehen mehr als 80 % der gefertigten Solarzellen aus Silizium. Auch hier gilt es, das grundlegende Verständnis der Ladungsträgerdynamik zu erweitern, um die Effizienz der Energieumwandlung durch Solarzellen zu steigern.

Als leistungsfähige Methode zur Untersuchung der Dynamik von elektronischen Zuständen an Festkörperober- und -grenzflächen hat sich in den vergangenen Jahren die zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission etabliert [5–17]. Diese Methode erlaubt es die Entwicklung von Energie und Parallelimpuls elektronischer Zustände direkt in der Zeitdomäne zu untersuchen. Im Gegensatz zu konventioneller Photoelektronenspektroskopie erlaubt die Zweiphotonen-Photoemission die Spektroskopie zunächst unbesetzter elektronischer Zustände, indem diese durch einen kurzen Laserpuls besetzt

und die angeregten Elektronen mit einem zweiten Laserpuls photoemittiert werden. Durch Einführung einer variablen Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen kann diese Methode zu einer Anrege-Abfragespektroskopie erweitert werden.

Während erste Arbeiten aufgrund der beschränkten Zeitauflösung vor allem die Untersuchung der Elektronendynamik von Halbleiteroberflächen zum Gegenstand hatten [5, 6, 18–20], wurde zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission in der jüngeren Vergangenheit erfolgreich zur Aufklärung der Elektronendynamik an Metalloberflächen eingesetzt. Insbesondere die Untersuchung von Bildpotentialzuständen hat das Verständnis der für den Zerfall von angeregten Elektronen verantwortlichen Streuprozesse durch die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren wesentlich vorangebracht [11, 13, 21–33].

Die Elektronendynamik der Oberflächenzustände eines Halbleiters unterscheidet sich deutlich von denen eines typischen Metalls. Der Grund dafür liegt vor allem in der kovalenten Natur der elektronischen Bindungen zwischen den Atomen. Das Aufbrechen dieser Bindungen an der Oberfläche führt zu einer energetisch höchst instabilen Konfiguration. Durch die Bildung neuer Bindungen zwischen den Oberflächenatomen kann die Gesamtenergie signifikant reduziert werden. In Metallen führt die Möglichkeit Elektron-Loch Paare zu bilden zu relativ kurzen Lebensdauern beim Zerfall angeregter Elektronen in Volumenzustände, was bei Halbleitern aufgrund der Bandlücke am Fermi-niveau in der Regel nicht möglich ist. Jedoch führen die *dangling bond* Zustände auf Si(111) 7×7 zu einer endlichen Zustandsdichte am Fermi-niveau und damit zu einem potentiell metallischen Charakter dieser Oberfläche. Daher stellt Si(111) 7×7 einen Sonderfall zwischen Metallen auf der einen und Halbleitern auf der anderen Seite dar.

Obwohl die Si(111) 7×7 Oberfläche ein Modellsystem für die bei Halbleitern auftretenden komplexen Oberflächenrekonstruktionen darstellt, ist über die Details der elektronischen Anregungs- und Relaxationsprozesse insgesamt relativ wenig bekannt. Untersuchungen der Elektronendynamik dieser Oberfläche wurden bisher vor allem mit ultraschnellen optischen Spektroskopien [34–37] und mit zeit- aber nicht winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission durchgeführt [37–40]. Diese haben aufgezeigt, dass für die Ladungsträgerdynamik auf Si(111) 7×7 sowohl Oberflächen- als auch Volumenzustände eine wichtige Rolle spielen. Bis heute gibt es keine winkelaufgelösten Untersuchungen der Elektronendynamik auf Si(111) 7×7 . Mit den Möglichkeiten des neuen Elektronenflugzeitspektrometers sollte daher ursprünglich die Winkelabhängigkeit der Elektronendynamik auf Si(111) 7×7 untersucht werden. Aufgrund technischer Probleme des Detektors wurden die Experimente letztendlich hauptsächlich mit dem vorhandenen hemisphärischen Analysator durchgeführt und neue Eigenschaften der Elektronendynamik von Oberflächen- und Volumenzuständen aufgedeckt.

Neben geeigneter Quellen für die Anregung der Elektronen, die heute zumeist in Form von Lasersystemen basierend auf Ti:Saphir Oszillatoren zur Verfügung stehen, werden vor allem leistungsfähige Elektronenspektrometer zum Messen der kinetischen Energie und des Parallelimpulses von photoemittierten Elektronen benötigt. Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dem Aufbau eines neuartigen Elektronenflugzeitspektrometers für den Einsatz in zeit- und winkelaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissions Experimenten. Neben guter Energie- und Winkelauflösung bei niedrigen kinetischen Energien wurde beim Design des Spektrometers vor allem Wert auf einen großen Akzeptanzwinkel und größtmögliche Flexibilität gelegt. Die Eigenschaften und die Leistungsfähigkeit des neuen Spektrometers werden in Untersuchungen der Bildpoten-

tialzustände der Cu(100) Oberfläche demonstriert, die in der Vergangenheit vor allem in unserer Gruppe Gegenstand intensiver Untersuchungen waren und deren Eigenschaften sehr gut verstanden sind [23–25, 28, 29].

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in insgesamt fünf Kapitel. Das folgende zweite Kapitel behandelt die physikalischen Grundlagen der vorgestellten Untersuchungen. Dabei wird mit der Zweiphotonen-Photoemission die zum Einsatz kommende Technik näher beleuchtet, bevor in den anschließenden Teilen auf die Eigenschaften der untersuchten Si(111) 7×7 Oberfläche und ihrer elektronischen Zustände näher eingegangen wird.

Im dritten Kapitel werden zunächst die eher technischen Aspekte in Form der Ultrahochvakuumkammer und ihrer relevanten Komponenten, sowie des verwendeten Lasersystems und des optischen Aufbaus erläutert. Der zweite Teil des Kapitels befasst sich mit der Präparation und Charakterisierung der Si(111) 7×7 Oberfläche.

Das vierte Kapitel stellt die Ergebnisse der Untersuchungen der Elektronendynamik von Si(111) 7×7 mit zeit- und winkelaufgelöster Photoemission dar. Die Ergebnisse werden im Anschluss ausführlich auf Grundlage der bekannten Informationen diskutiert und eingeordnet. Teilweise werden dabei aus der Literatur bekannte Ergebnisse bestätigt, andere Vermutungen aus älteren Arbeiten werden durch die neuen Ergebnisse widerlegt. Eine kurze Zusammenfassung rundet dieses Kapitel ab.

Das fünfte und letzte Kapitel stellt im ersten Teil die Konzeption und den Aufbau des neuen Elektronenflugzeitspektrometers dar. Neben technischen Aspekten wird dabei auch auf die Grundlagen der Flugzeitspektrometrie, sowie die Abgrenzung zu anderen Spektrometer- bzw. Analysatorkonzepten eingegangen. Die Eigenschaften des Spektrometers werden dabei aus ersten Testmessungen abgeleitet. Der zweite Teil des Kapitels diskutiert ausführlich die Messungen zur Demonstration der Eigenschaften des neuen Spektrometers an den Bildpotentialzuständen der Cu(100) Oberfläche. Abschließend wird eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften, der noch vorhandenen Probleme und ihrer Lösungsmöglichkeiten, sowie der weitreichenden Applikationsmöglichkeiten des neuen Spektrometers gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die in dieser Arbeit behandelten Themen dargelegt. Es wird die zur Untersuchung der Elektronendynamik eingesetzte experimentelle Technik der Zweiphotonen-Photoemission vorgestellt. Zu der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Si(111) 7×7 Oberfläche wird der derzeitige Kenntnisstand, insbesondere die Ladungsträgerdynamik betreffend, beschrieben, der die Grundlage für die Interpretation der ermittelten experimentellen Ergebnisse darstellen wird.

2.1 Zeit- und parallelimpuls aufgelöste Zweiphotonen-Photoemission

Im Gegensatz zur konventionellen Photoemission erlaubt Zweiphotonen-Photoemission die Spektroskopie von normalerweise unbesetzten elektronischen Zuständen, indem diese durch einen kurzen Laserpuls besetzt und die Elektronen mit einem zweiten Laserpuls photoemittiert werden [41–43]. Durch Verzögern der Laserpulse gegeneinander ist die Dynamik der unbesetzten Zustände zugänglich [5, 6, 8, 9, 23, 38, 44, 45].

Grundlage der Zweiphotonen-Photoemission ist die Photoelektronenspektroskopie. Diese hat sich über die vergangenen Jahrzehnte zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung von elektronischen Zuständen an Festkörperoberflächen entwickelt. Wie alle Methoden, die mit Elektronen als Sonden arbeiten, ist die Photoelektronenspektroskopie oberflächensensitiv, da die freie Weglänge der Elektronen in einem Festkörper typischerweise klein ist gegenüber der freien Weglänge von Photonen. Der Ursprung dieser Methode liegt in der Entdeckung des „äußeren photoelektrischen Effekts“ (auch

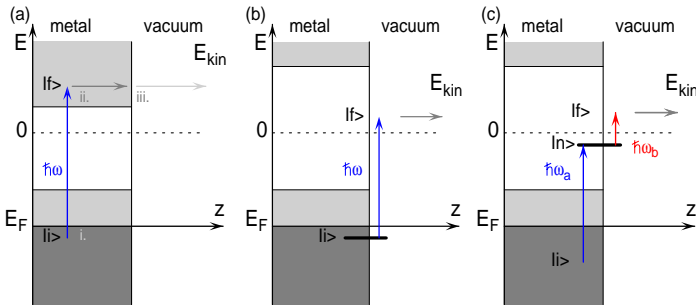


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Einphotonen-Photoemission (1PPE) aus dem Festkörpervolumen (a) und an der Oberfläche (b), sowie der 2PPE an der Oberfläche (c).

genannt lichtelektrischer Effekt, Photoeffekt oder Photoemission) durch A. E. Becquerel 1839, der von H. Hertz und seinem Assistenten W. Hallwachs in den Jahren 1886/87 systematisch untersucht wurde [46]. Erst 1905 wurde dieses Phänomen von A. Einstein in seiner Quantentheorie des Lichtes richtig gedeutet [47], in der er schon erste Gedanken über Mehrphotonen-Prozesse äußerte. Das frequenzabhängige Auslösen von Elektronen aus Festkörpern lässt sich in einem Teilchenbild verstehen, dem die Annahme zugrunde liegt, dass Licht aus einzelnen Quanten besteht, den Photonen, die eine ihrer Frequenz entsprechende Energie $E_{\text{Photon}} = \hbar\omega$ besitzen. Dabei ist $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und ω die Kreisfrequenz des Lichts. Durch Messen der kinetischen Energie eines durch Licht ausgelösten Elektrons, kann auf die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper geschlossen werden. Die Entdeckung, dass erst ab einer oberflächenspezifischen Grenzfrequenz ω_{min} Elektronen nachgewiesen werden konnten, führte zu der Formulierung

$$E_{\text{B}} = E_{\text{kin}} + \Phi - \hbar\omega. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet $\Phi = \hbar\omega_{\text{min}} = E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ die oberflächenspezifische Austrittsarbeit. Dies bildet die Grundlage für die Photoemission als Spektroskopiemethode.

Abhängig von der gewünschten Photonenenergie, Intensität, Brillanz und anderen Charakteristika kommen Gasentladungslampen und charakteristische Röntgenlinien, vor allem aber Synchrotronstrahlung und in zunehmendem Maße auch Laser zum Einsatz.

Beispiele für verschiedene Photoemissionsprozesse sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Photoemission aus dem Festkörpervolumen (a) kann in einem Dreischrittmodell verstanden werden. Ein Elektron aus einem besetzten Zustand $|i\rangle$ unterhalb des Ferminiveaus E_{F} wird durch Einstrahlung eines Photons hinreichender Energie in einen angeregten Zustand $|f\rangle$ oberhalb der Vakuumenergie angehoben (i). Das Elektron propagiert bis zur Oberfläche des Festkörpers (ii), von wo es in einem dritten Schritt ins Vakuum gelangt (iii) [48].

Dieser direkte, zur Abgrenzung gegenüber der Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) auch als Einphotonen-Photoemission (1PPE) bezeichnete Prozess, dient hauptsächlich der Untersuchung besetzter Zustände. Die Intensität im Spektrum der detektierten Photoelektronen wird sowohl durch Zustandsdichten als auch durch die Symmetrien der Anfangs- und Endzustände sowie den Übergangsmatrixelementen bestimmt. Diese sind in Dipolnäherung gegeben durch das Skalarprodukt $\mu_{if} = \langle i | e\hat{r} | f \rangle$. Dabei ist $e\hat{r}$ der Dipoloperator. Besetzte Oberflächenzustände führen dabei oftmals zu einer Intensitätsüberhöhung im Spektrum, auch wenn diese resonant zu Volumenzuständen liegen, wie in Abbildung 2.1 (b) angedeutet. Aufgrund der größeren Kopplungsstärke können aber auch unbesetzte Oberflächenzustände oberhalb des Vakuumniveaus zu einer Intensitätsüberhöhung im Spektrum führen und so kann in bestimmten Fällen auch die Spektroskopie von unbesetzten Zuständen mit normaler Photoemission möglich sein.

Wenn der Impulsübertrag des Photons vernachlässigt werden kann, wie im Falle optischer Frequenzen, so stellt für wohlgeordnete Festkörper mit Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche nach dem Noether Theorem [49] der Parallelimpuls $\hbar\vec{k}_{\parallel}$ beim Photoemissionsprozess eine Erhaltungsgröße dar. Für den Betrag des Wellenvektors \vec{k}

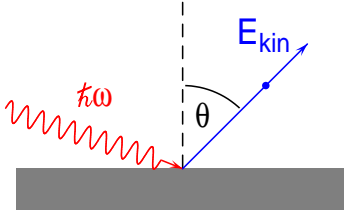


Abbildung 2.2: Schema zur Geometrie eines Photoemissionsexperiments. Der Parallelimpuls des photoemittierten Elektrons ist durch die kinetische Energie und den Emissionswinkel zur Oberflächennormalen bestimmt.

folgt aus geometrischen Überlegungen

$$|\vec{k}| = \sqrt{k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2} = \frac{k_{\parallel}}{\sin \theta}, \quad (2.2)$$

wenn $\hbar k_{\perp}$ die Komponente des Impulses in Richtung der Oberflächennormalen und θ der Emissionswinkel zur Oberflächennormalen ist, wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons lässt sich parametrisieren als

$$E_{\text{kin}}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m_0}, \quad (2.3)$$

mit der freien Elektronenmasse m_0 und dem reduzierten Planckschen Wirkungsquantum \hbar . Mit Gleichung 2.2 folgt für den Parallelimpuls

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2m_0 E_{\text{kin}}} \sin \theta. \quad (2.4)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.1 lässt sich durch Messung von kinetischer Energie und Emissionswinkel der Elektronen die zweidimensionale Bandstruktur bestimmen. Ein speziell für den Einsatz in zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission Experimenten entwickeltes Spektrometer wird in Kapitel 5 vorgestellt.

Eine ältere Methode, um Informationen über die Eigenschaften unbesetzter elektronischer Zustände zu erhalten, ist die inverse Photoemission (IPES) [50, 51], bei der die nach Elektronenbeschuss frei werdende Bremsstrahlung detektiert wird. Nachteilig bei dieser Methode sind die relativ schlechte Energieauflösung und geringe Signalstärke. Spätestens seit der Entwicklung von Ti:Saphir Oszillatoren und damit verfügbarer gepulster Laserleistung hoher Intensität hat sich die Zweiphotonen-Photoemission als die Methode zur Untersuchung unbesetzter elektronischer Zustände und deren Dynamik etabliert.

Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission ist eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der Elektronendynamik an Festkörperoberflächen, da sie die gleichzeitige Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der Energie, des Parallelimpulses und auch der Phasenbeziehungen von angeregten Elektronen erlaubt. Die Untersuchung von Bildpotentialzuständen im Speziellen (siehe auch Abschnitt 5.2.1) hat das Verständnis der ultraschnellen Zerfalls- und Streuprozesse von angeregten Elektronen an Festkörperoberflächen wesentlich vorangebracht [11, 13, 21–33].

Wie in Abbildung 2.1 (c) angedeutet, wird ein normalerweise unbesetzter Zustand $|n\rangle$ durch einen kurzen Laserpuls der Photonenenergie $\hbar\omega_a$ aus Zuständen $|i\rangle$ unterhalb des

Ferminiveaus besetzt. Nach einer definierten Zeitverzögerung wird durch Einstrahlung eines weiteren Laserpulses der Energie $\hbar\omega_b$ ein Teil der noch vorhandenen Population des Zwischenzustands in einen Zustand oberhalb des Vakuumniveaus $|f\rangle$ gebracht. Die Photonenenergien der Laserpulse werden oftmals kleiner als die Austrittsarbeit gewählt, um einen großen Untergrund durch 1PPE zu vermeiden. Die emittierten Elektronen werden energie- und parallelimpuls aufgelöst in einem Spektrometer nachgewiesen. Die Intensität des Photoemissionssignals, d. h. die Anzahl der nachgewiesenen Elektronen, als Funktion der Verzögerungszeit liefert direkte Informationen über die Lebensdauer τ der Population des Zwischenzustands $|n\rangle$, die auch als Energierelaxationszeit bezeichnet wird.

Aus der kinetischen Energie E_{kin} eines Elektrons, das aus einem Zwischenzustand photoemittiert wird, ergibt sich die Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau analog zu Gleichung 2.1 zu

$$E_{\text{B}}^{\text{F}} = E_{\text{kin}} + \Phi - \hbar\omega_b, \quad (2.5)$$

bzw. relativ zum Vakuumniveau zu

$$E_{\text{B}}^{\text{vac}} = E_{\text{kin}} - \hbar\omega_b. \quad (2.6)$$

Wird das Elektron aus einem besetzten Anfangszustand in einem direkten Zweiphotonenprozess, d. h. nicht-resonant über einen virtuellen Zwischenzustand, photoemittiert, so ergibt sich die Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau stattdessen zu

$$E_{\text{B}}^{\text{F}} = E_{\text{kin}} + \Phi - \hbar\omega_b - \hbar\omega_a. \quad (2.7)$$

Der Einsatz von unterschiedlichen Photonenenergien $\hbar\omega_a \neq \hbar\omega_b$ bringt zwei wesentliche Vorteile gegenüber einem Einfarbenexperiment mit sich. Zunächst ist es möglich, neben den Photonenenergien auch die Intensitäten von Anrege- und Abfragelaserpuls unabhängig voneinander für ein optimales Signal bei niedrigem Untergrund einzustellen. Weiterhin beinhalten sowohl die Asymmetrie als auch die Verschiebung des zeitabhängigen 2PPE Signals zusätzliche Informationen über die Lebensdauer. Diese ermöglichen es, Lebensdauern zu bestimmen, die kürzer als die Dauer der Laserpulse sind.

Zur Beschreibung der Dynamik von Anregung und Zerfall elektronischer Zustände wird der 2PPE Prozess normalerweise durch n -Level optische Blochgleichungen modelliert, die neben der inkohärenten Zerfallsdynamik auch die kohärente Dynamik der optischen Polarisation durch die Einführung von phänomenologischen Dephasierungs- und inelastischen Zerfallszeiten beinhalten [8, 11, 23, 24, 52–55].

Im Limes kurzer Dephasierungszeiten und großer Lebensdauern kann die Populationsdynamik auch in einem einfachen Ratengleichungsmodell beschrieben werden, das als Ergebnis die inelastische Zerfallsrate Γ der angeregten Elektronen liefert, die mit der inkohärenten Lebensdauer τ über $\Gamma = \hbar/\tau$ zusammenhängt.

Beide Möglichkeiten zur Modellierung von zeitabhängigen 2PPE Experimenten sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

2.1.1 Beschreibung der zeitaufgelösten 2PPE mittels optischer Blochgleichungen

Zur Beschreibung eines typischen Zweiphotonen-Photoemissionsexperiments an den Bildpotentialzuständen einer Metalloberfläche eignet sich der Dichtematrixformalismus

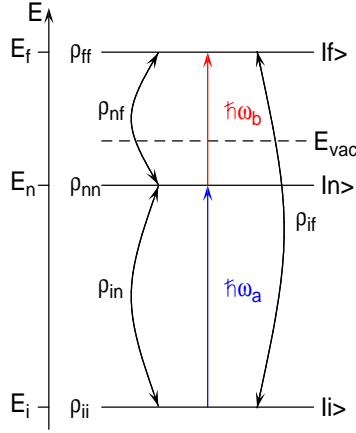


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines 3-Niveausystems zur Beschreibung der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission bestehend aus Anfangszustand $|i\rangle$, angeregtem Zustand $|n\rangle$ und Endzustand $|f\rangle$, der das photoemittierte Elektron beschreibt. Die beiden Laserpulse können im allgemeinen Fall unterschiedliche Photonenenergien $\hbar\omega_{a,b}$ besitzen. Die optische Anregung führt zu einer zeitabhängigen Dichtematrix, bestehend aus den Besetzungen ρ_{kk} und den Polarisationen $\rho_{kl}, k \neq l$.

der nicht-relativistischen Quantenmechanik. Das System besteht aus mindestens drei Zuständen, dem Grundzustand $|i\rangle$, dem angeregten Zustand $|n\rangle$ und dem Endzustand $|f\rangle$ und lässt sich im nicht-wechselwirkenden Fall durch die Hamiltonmatrix

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_i & 0 & 0 \\ 0 & E_n & 0 \\ 0 & 0 & E_f \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

beschreiben. Die E_k sind die Energien der drei Zustände. Die Störung des Systems ist halbklassisch in Dipolnäherung durch die Licht-Materie Wechselwirkungsmatrix

$$H_L = -\vec{E}(t) \cdot \vec{P} = \begin{pmatrix} 0 & -\mu_{in}\vec{E}(t) & -\mu_{if}\vec{E}(t) \\ -\mu_{in}^*\vec{E}(t) & 0 & -\mu_{nf}\vec{E}(t) \\ -\mu_{if}^*\vec{E}(t) & -\mu_{nf}^*\vec{E}(t) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

gegeben. Dabei sind $\mu_{kl} = \langle k | e \hat{r} | l \rangle = \mu_{lk}^*$ die Übergangsmatrixelemente in Dipolnäherung. Die Zeitentwicklung der Dichtematrix ist über die Liouville-von Neumann Gleichung gegeben

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H_0 + H_L, \rho]. \quad (2.10)$$

Das Lichtfeld setzt sich aus den beiden Laserpulsen zusammen

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2} (\vec{\mathcal{E}}_a(t)e^{i\omega_a t} + \vec{\mathcal{E}}_b(t)e^{i\omega_b t}) + c.c., \quad (2.11)$$

dabei beschreiben $\vec{\mathcal{E}}_{a,b}(t)$ die Einhüllenden der beiden Laserpulse mit den Zentralfrequenzen ω_a und ω_b [56].

Der Grundzustand, in dem nur der Anfangszustand $|i\rangle$ besetzt ist, wird durch die Dichtematrix

$$\rho^{(0)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

beschrieben. Die Diagonalelemente ρ_{kk} entsprechen den Besetzungen der Zustände $|i\rangle, |n\rangle, |f\rangle$, während die Nichtdiagonalelemente $\rho_{kl, k \neq l}$ den zwischen den Zuständen induzierten Polarisationen entsprechen.

Aus Gleichung 2.10 folgt damit ein System gekoppelter Differentialgleichungen, die in einem iterativen Verfahren gelöst werden können. Unter Vernachlässigung des direkten Übergangs vom Grundzustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ wird in erster Ordnung durch den Anregepuls eine Polarisation zwischen Grund- und Zwischenzustand induziert. In zweiter Ordnung wird der Zwischenzustand besetzt und eine Polarisation zwischen Grund- und Endzustand induziert. In dritter Ordnung wird eine Polarisation zwischen angeregtem und Endzustand erzeugt, bevor in vierter Ordnung eine Population des Endzustands stattfindet, d.h. Elektronen werden emittiert und können mit einem Spektrometer nachgewiesen werden.

In dieser Beschreibung sind noch keine Zerfallsprozesse eingeschlossen. Die zugrunde liegenden mikroskopischen Prozesse lassen sich oft nur schwer im Detail erfassen und in ein Modell integrieren. Da jedoch oft ein exponentieller Zerfall der Population und Polarisation beobachtet wird, lassen sich diese Prozesse phänomenologisch einschließen, indem dissipative Terme an die Differentialgleichungen der jeweiligen Elemente der Dichtematrix addiert werden. Die Annahme von exponentiell zerfallenden Größen ist gleichbedeutend mit der Annahme von statistisch unabhängigen Ereignissen, die zum Zerfall dieser Größen beitragen.

Die Energierelaxationszeit τ_k wird dabei, wie weiter oben schon angemerkt, als Lebensdauer des Elektrons in dem entsprechenden Zustand bezeichnet. Sie resultiert aus dem inelastischen Zerfall der Besetzung des Zwischenzustands

$$\rho_{kk}(t) = \rho_{kk}^{(0)} + \left(\rho_{kk}(t_0) - \rho_{kk}^{(0)} \right) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_k}}. \quad (2.13)$$

Analog definiert man die Dephasierungszeit T_{kl} , die den Zerfall der Polarisation zwischen den Zuständen $|k\rangle$ und $|l\rangle$ beschreibt.

Im klassischen Analogon des harmonischen Oszillators mit Dämpfung entspricht die Population der Energie und die Polarisation der Auslenkung. Ebenso wie die Amplitude des harmonischen Oszillators mit sinkender Energie kleiner wird, hängt auch die Dephasierungszeit von der Lebensdauer der Elektronen ab. Die Dephasierungszeit kann zerlegt werden in

$$\frac{1}{T_{kl}} = \frac{1}{2\tau_k} + \frac{1}{2\tau_l} + \frac{1}{T_{kl}^*}. \quad (2.14)$$

Der Faktor zwei des inelastischen Anteils rührt von dem quadratischen Zusammenhang zwischen Energie und Auslenkung bzw. Polarisation her. Damit folgt für die zeitliche

Entwicklung der Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix

$$\rho_{kl}(t) = \rho_{kl}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{T_{kl}^*}}. \quad (2.15)$$

T_{kl}^* wird auch als reine Dephasierungszeit bezeichnet. Sie lässt sich weiter zerlegen in reine Dephasierungszeiten der einzelnen Zustände

$$\frac{1}{T_{kl}^*} = \frac{1}{T_k^*} + \frac{1}{T_l^*}. \quad (2.16)$$

Für den Endzustand $|f\rangle$ werden sowohl die Lebensdauer τ_f als auch die reine Dephasierungszeit T_f^* aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem Metall üblicherweise als unendlich angenommen.

Die Lebensdauer τ und die reine Dephasierungszeit führen jedoch nicht nur zur Änderung von Population und Polarisationen, sondern beeinflussen auch die zeitliche Entwicklung der experimentell beobachteten Linienbreite eines Zustands [55].

Anstatt der Einträge der Dichtematrix kann man auch die abgeleiteten Größen Polarisation p , Strom j und Inversion I betrachten. Diese definiert man üblicherweise durch [57]

$$\begin{aligned} p_{kl} &= \rho_{kl} + \rho_{ji} = 2\text{Re}(\rho_{kl}), \\ j_{kl} &= i(\rho_{ji} - \rho_{kl}) = 2\text{Im}(\rho_{kl}), \\ I_{kl} &= \rho_{kk} - \rho_{ll}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Definiert man daraus wiederum die Vektoren

$$\begin{aligned} \vec{S}_{kl} &= (p_{kl}, j_{kl}, I_{kl}), \\ \vec{\Omega}_{kl} &= (2\mu_{kl}E, 0, E_{kl}/\hbar), \end{aligned} \quad (2.18)$$

so lässt sich durch hinzufügen der phänomenologischen Zerfallszeiten die Dynamik dieses Systems beschreiben durch

$$\frac{d}{dt} \vec{S}_{kl} = \vec{\Omega}_{kl} \times \vec{S}_{kl} - \begin{pmatrix} \frac{p_{kl}}{T_{kl}} \\ \frac{j_{kl}}{T_{kl}} \\ \frac{I_{kl} - I_{kl}^0}{\tau_l} \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

Diese Gleichungen sind analog zur Blochgleichung eines Spin- $\frac{1}{2}$ Systems [58] und werden daher optische Blochgleichungen genannt.

2.1.2 Beschreibung der zeitaufgelösten 2PPE mittels Ratengleichung

Einfacher als durch optische Blochgleichungen lassen sich zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemissionsmessungen durch Ratengleichungen modellieren. Deren Anwendung ist gerechtfertigt, wenn die zu untersuchenden Lebensdauern größer und gleichzeitig die Dephasierungszeiten kleiner als die verwendeten Laserpulsdauern sind. Da Kohärenzphänomene in der vorliegenden Arbeit meistens keine Rolle spielen, werden die zeitabhängigen Messungen typischerweise über Ratengleichungen modelliert.

Die Laserpulse werden hierbei entsprechend Gleichung 2.11 modelliert. Die im Spektrometer nachgewiesene Besetzung des Endzustands ρ_{ff} ergibt sich hier durch die Faltung der Population des angeregten Zustands $|n\rangle$ und der normierten Einhüllenden des elektrischen Feldes des photoemittierenden Pulses $\vec{\mathcal{E}}_{\omega_b}(t)$ als Funktion der Verzögerungszeit Δt zwischen den Laserpulsen

$$\rho_{ff}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{nn}(t) \cdot \left| \vec{\mathcal{E}}_{\omega_b}(t - \Delta t) \right|^2 dt. \quad (2.20)$$

Die Besetzung des angeregten Zustands ρ_{nn} ergibt sich numerisch aus der Bestimmungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \rho_{nn}(t) = \left| \frac{i\mu_{in} \cdot \vec{\mathcal{E}}_{\omega_n}(t)}{2\hbar} \right|^2 (\rho_{ii}(t) - \rho_{nn}(t)) - \frac{\rho_{nn}(t)}{\tau_n}. \quad (2.21)$$

Die inelastische Lebensdauer des angeregten Zustands τ_n wird durch Anpassung des Modells an die experimentellen Daten bestimmt. Mögliche Einflüsse des photoemittierenden Laserpulses $\hbar\omega_b$ auf die Population des angeregten Zustands ρ_{nn} werden hier vernachlässigt. Auch die Form der Einhüllenden der Laserpulse hat Einfluss auf die Ergebnisse, insbesondere bei relativ kurzen Lebensdauern. In guter Übereinstimmung mit dem Experiment wird typischerweise eine Gaußform angenommen.

2.2 Silizium und die Si(111) 7×7 Oberfläche

Silizium hat die Ordnungszahl 29 und steht in der dritten Periode der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Es ist mit einem Anteil von ungefähr 25.8 % an der Masse nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Die natürlich vorkommenden stabilen Isotope sind ^{28}Si , ^{29}Si und ^{30}Si . Über 90 % des auf der Erde vorkommenden Siliziums entfallen auf ^{28}Si , das einen doppelt magischen Kern hat und somit besonders stabil ist.

Metalle zeichnen sich durch die Tatsache aus, dass das Ferminiveau inmitten eines Bandes liegt. Dadurch können Elektronen am Ferminiveau infinitesimal kleine Energiebeträge aufnehmen und in einem elektrischen Feld beschleunigt werden, was die Ursache ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit darstellt. Demgegenüber besitzen Halbleiter und Isolatoren ein gefülltes Band von Valenzelektronen, welches von einem Band unbesetzter Zustände energetisch separiert ist. Diese Bandstruktur ist eine Folge der elektronischen Konfiguration und der Bindungen zwischen den Atomen, die den Festkörper aufbauen. Platziert man die Siliziumatome so, dass ihr Abstand r wesentlich größer als der Gleichgewichtsabstand r_0 ist, so bleiben die Elektronenorbitale in der atomaren $[\text{Ne}]3s^23p^2$ Konfiguration erhalten. Reduziert man den interatomaren Abstand r , bilden sich durch die überlappenden Orbitale Bänder aus und die elektronische Struktur der Valenzelektronen hybridisiert zur sp^3 -Konfiguration, um die Elektronendichte in Regionen niedriger potentieller Energie zu maximieren. Die vier Valenzelektronen bleiben im unteren Band, welches voll besetzt ist, während das obere Leitungsband völlig leer ist.

Abbildung 2.4 zeigt die nach einer Quasipartikel *GW* Methode berechnete Bandstruktur des Siliziumfestkörpers entlang ausgewählter Hochsymmetrierichtungen [59].

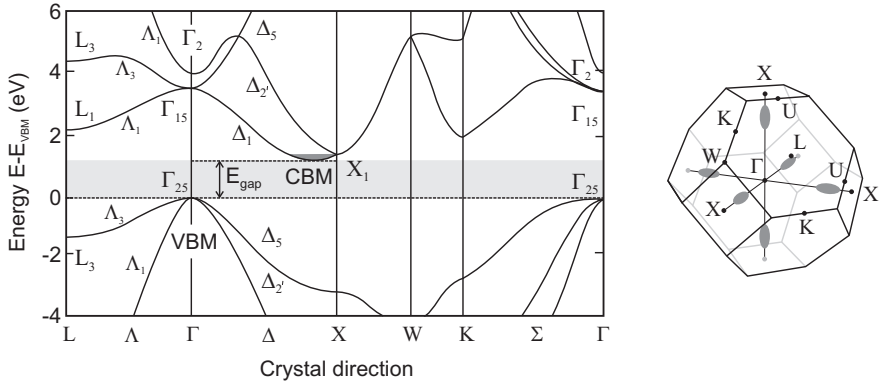


Abbildung 2.4: Links: Bandstruktur des Siliziumfestkörpers entlang verschiedener Hochsymmetrie-richtungen berechnet nach einer GW Quasipartikel Methode [59]. Besonders gekennzeichnet sind die Bandlücke und das Leitungsbandminimum. Rechts: Erste Brillouinzone des fcc-Raumgitters mit den angedeuteten Sphäroiden der Leitungsbandminima.

Wie bei Halbleitern üblich, ist das Valenzbandmaximum (VBM) als Energienullpunkt gewählt. Das Valenzbandmaximum liegt bei $\vec{k} = 0$ und leitet sich von den p-Zuständen des freien Atoms ab. Die Valenzbandkante wird von den energetisch höherliegenden $p_{3/2}$ -Zuständen gebildet. Aufgrund der vierfachen Entartung dieses Niveaus existieren zwei Subbänder mit unterschiedlichen effektiven Massen (leichte und schwere Löcher). Das aus den $p_{1/2}$ -Zuständen gebildete Band ist aufgrund der unterschiedlichen Spin-Bahn Wechselwirkung energetisch etwas abgesenkt (so genanntes *split-off* Band). Die effektiven Massen der leichten und schweren Löcher in Silizium betragen $m_{\text{lh}} \approx 0.16m_e$ bzw. $m_{\text{hh}} \approx 0.52m_e$. Die Absenkung des *split-off* Bands beträgt etwa 0.044 eV [60].

Die sechs symmetriäquivalenten Leitungsbandminima in Silizium liegen entlang der Richtung Δ bei ungefähr 85 % der Strecke von Γ nach X, wie in Abbildung 2.4 rechts angedeutet. Diese Minima haben bei Raumtemperatur einen Abstand von $E_g = 1.13$ eV zum Valenzbandmaximum. Um diese Minima, die auch als Täler (Englisch: *valleys*) bezeichnet werden, stellen Flächen konstanter Energie symmetriebedingt Rotationsellipsoide dar [61]. Die großen Halbachsen dieser liegen entlang Δ . Die longitudinale effektive Elektronenmasse am Leitungsbandminimum entspricht etwa der freien Elektronenmasse $m_l^* \approx m_e$, während für die transversale Elektronenmasse etwa $m_t^* \approx 0.2m_e$ gilt [62]. Für die Energie in der Nähe des Leitungsbandminimums gilt also

$$E(\vec{k}) = E_{\text{CBM}} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_t^*} + \frac{k_z^2}{m_l^*} \right). \quad (2.22)$$

Die Bandlücke von Halbleitern ist im Allgemeinen temperaturabhängig. Bei Silizium beträgt die Bandlücke bei 90 K etwa 1.17 eV. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich

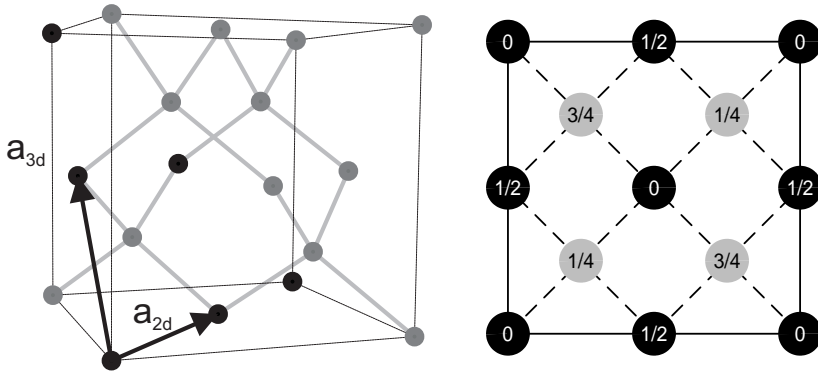


Abbildung 2.5: Links: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Silizium, welche durch die tetraedrisch Bindungen charakterisiert ist. Gestrichelt ist eine fcc Einheitszelle mit der Volumengitterkonstanten a_{3d} gezeichnet, aus denen die Diamantstruktur zusammengesetzt ist. Die Basisvektoren der Si(111) 1×1 Einheitszelle des zweidimensionalen Gitters der unrekonstruierten Oberfläche mit der Gitterkonstanten $a_{2d} = a_{3d}/\sqrt{2}$ sind mit Pfeilen markiert. Rechts: Projektion der Atompositionen in der kubischen Einheitszelle der Diamantstruktur auf eine Würfel­fläche. Die Brüche geben den Abstand der Atome von dieser Fläche in Bruchteilen von a_{3d} an. Die Atome mit ganz- und halbzahligem Abstand gehören zu einem einfachen fcc Gitter, während diese mit viertelzahligem Abstand zu dem verschobenen Untergitter gehören.

über folgende Beziehung

$$E_g = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.23)$$

beschreiben [63]. Diese Gleichung beinhaltet in empirischer Weise die hauptsächlichen Ursachen der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von Halbleitern, nämlich die Änderung der Gitterkonstante und den Einfluss der Elektron-Phonon Wechselwirkung. Dabei ist E_0 die Bandlücke am absoluten Temperaturnullpunkt. α und β sind Konstanten, wobei gilt $\beta \approx \Theta_D$ (Θ_D : Debye Temperatur). Allerdings gibt es Abweichungen von dieser Beziehung, so gilt für Silizium $E_0 = 1.1557$ eV, $\alpha = 7.021 \times 10^{-4}$ eV/K und $\beta = 1108$ K. Damit weicht β ungefähr um einen Faktor zwei von der Debye Temperatur ab ($\Theta_D = 645$ K für Silizium [64]). Neuere Daten liefern abweichende Parameter für die von Varshni eingeführte Beschreibung ($E_0 = 1.1701$ eV, $\alpha = 8.45 \times 10^{-4}$ eV/K, $\beta = 1390$ K [65]). Damit ergibt sich die Bandlücke von Silizium zu $E_g(300 \text{ K}) = 1.13$ eV bei Raumtemperatur bzw. $E_g(90 \text{ K}) = 1.17$ eV bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff.

Durch die Verringerung des Abstands zwischen den Siliziumatomen und der mit der Kondensation zum Festkörper einhergehenden sp^3 -Hybridisierung der 3s- und 3p-Orbitale bilden sich Valenz- und Leitungsband. Jedes der vier entstehenden sp^3 -Orbitale, welche Valenz- und Leitungsband bilden, ist nur zur Hälfte, d. h. mit einem Elektron, gefüllt. Daher bindet jedes Siliziumatom im Festkörper mit seinen vier sp^3 -Orbitalen kovalent an seine vier nächsten Nachbarn. Der resultierende Kristall besitzt Diamant-

struktur, welcher durch tetraedrische Bindungen gekennzeichnet ist. Das Raumgitter der Diamantstruktur ist kubisch-flächenzentriert. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist, besteht die zweiatomige Basis aus Atomen an den Positionen (000) und $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, so dass die Einheitszelle acht Atome umfasst. Die Gitterkonstante von Silizium beträgt $a_{3d} = 5.431 \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur [66] entsprechend einem Nächste-Nachbarn Abstand von $a_{3d}\sqrt{3}/4 = 2.352 \text{ \AA}$.

2.2.1 Struktur und Eigenschaften der Si(111) 7×7 Oberfläche

Durch Spalten eines solchen Volumenkristalls in zwei Hälften erhält man theoretisch zuerst die so genannten idealen Oberflächen, d. h. die Struktur entspricht jener im Festkörper. Die periodische Anordnung der Atome an der Oberfläche lässt sich durch ein zweidimensionales Gitter bzw. Netz beschreiben, das sich einem der fünf möglichen zweidimensionalen Bravaisgittern zuordnen lässt. So kann die oberste Atomlage der Si(111) Oberfläche durch ein hexagonales Gitter beschrieben werden, dessen Gitterkonstante a_{2d} sich von der Volumengitterkonstanten a_{3d} durch $a_{2d} = a_{3d}/\sqrt{2}$ unterscheidet (vgl. Abbildung 2.5).

In Metallen nehmen die freien Leitungselektronen zur Energieminimierung relativ leicht eine neue Ladungsverteilung an. Die resultierende Kraft auf die Oberflächenatome zeigt meist in den Festkörper hinein und hat eine Relaxation, d. h. Kontraktion der obersten Atomlagen, zur Folge [67]. Dementgegen führt die Spaltung eines Halbleiters zu Oberflächen mit ungesättigten, gerichteten Bindungen, so genannten *dangling bonds*. Diese Konfiguration ist im Allgemeinen energetisch ungünstig und somit instabil. Um die Gesamtenergie zu reduzieren kommt es nach dem ersten Prinzip der Halbleiteroberflächenrekonstruktion [68] oftmals zu Ausbildung von neuen Bindungen zwischen den Oberflächenatomen. Damit verbunden ist häufig ein hoher Aufwand an Gitterenergie durch starke Deformationen in den Bindungen der obersten Atomlagen.

Bei Silizium führt die Spaltung parallel zu den $\{111\}$ Netzebenen zu einer metastabilen 2×1 Rekonstruktion [69]. Durch Heizen des Kristalls geht diese bei 650 K irreversibel in die 7×7 Rekonstruktion über [70]. Bei weiterer Erwärmung findet bei ungefähr 1130 K ein weiterer, aber reversibler, Phasenübergang zur 1×1 Struktur statt [69, 71]. Dabei erhöht sich die Zahl der *dangling bonds* um etwa 30 %. Die damit verbundene höhere Energie wird durch den Entropiegewinn der frei beweglichen Adatome überkompensiert [72].

Aufgrund der komplexen und lange Zeit ungeklärten Geometrie zählt die Si(111) 7×7 Oberfläche vermutlich zu den strukturell am besten untersuchten Oberflächen überhaupt. Darüber hinaus sind aber auch die elektronischen Eigenschaften dieser Oberfläche mit ihrem durch die *dangling bond* Bänder verursachten metallischen Charakter außergewöhnlich für einen Halbleiter.

Die komplexe Einheitszelle der 7×7 Rekonstruktion mit ihrer großen Anzahl an Atomen stellt auch heute noch eine Herausforderung für Energieminimierungsrechnungen dar. So ist es nicht verwunderlich, dass es 26 Jahre von der Entdeckung der Si(111) 7×7 Rekonstruktion [70] bis zur Entwicklung eines allgemein akzeptierten Modells zur Beschreibung der Struktur [74, 75] dauerte, welches heute durch eine Vielzahl von experimentellen wie theoretischen Befunden gestützt wird.

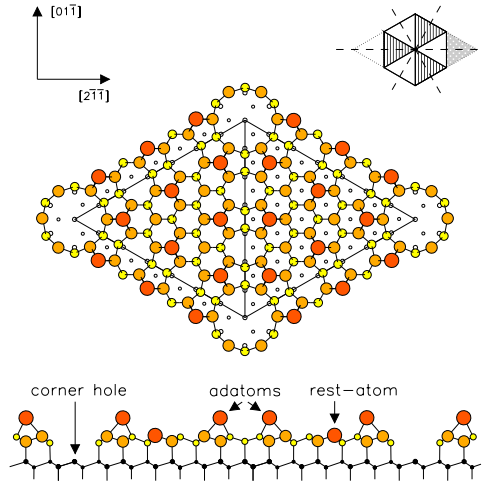


Abbildung 2.6: Oben- und Seitenansicht der geometrischen Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche (aus Referenz [73]) nach dem *Dimer-Adatom-Stacking Fault* (DAS) Modell [74]. Die 7×7 Rekonstruktion führt zur Verringerung der Anzahl der *dangling bonds* von 49 auf 19. Oben rechts ist ein Schema von vier 7×7 Einheitszellen zusammen mit den drei Spiegelebenen der C_{3v} ($3m$) Symmetriegruppe abgebildet.

Die geometrische Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche im Realraum wurde untersucht mittels Rastertunnelmikroskopie (STM¹) [76–78], teilweise auch mit Rastertunnelspektroskopie (STS²) [79, 80] und Rasterkraftmikroskopie (AFM³) [81–85]. Im Impulsraum kamen als Untersuchungsmethoden u. a. Röntgenbeugung (XRD⁴) [86], Rutherford Rückstreuung (RBS⁵) [87–89] und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED⁶) [90–92] zum Einsatz. Die Idee von Adatomen in der äußersten Atomlage wurde von Harrison in 1979 vorgeschlagen [93]. Trotzdem dauerte es noch bis 1985 bis die Intensitätsanalyse von Transmissionselektronenbeugungsbildern (TED⁷) Takayanagi *et al.* schließlich veranlassten, dass heute akzeptierte *Dimer-Adatom-Stacking Fault* (DAS) Modell der Si(111) 7×7 Rekonstruktion vorzuschlagen [74, 75]. Dieses wurde seither durch eine Vielzahl von Energieminimierungsrechnungen bestätigt [94–110]. Soweit bekannt, hat diese Oberfläche die niedrigste Energie aller (reinen) Siliziumoberflächen und stellt demzufolge auch die stabilste Konfiguration dar. Eine sehr ausführliche Be-

¹Englisch: scanning tunneling microscopy

²Englisch: scanning tunneling spectroscopy

³Englisch: atomic force microscopy

⁴Englisch: X-ray diffraction

⁵Englisch: Rutherford backscattering spectroscopy

⁶Englisch: low energy electron diffraction

⁷Englisch: transmission electron diffraction

schreibung des Weges zur Entdeckung und der Eigenschaften der 7×7 Rekonstruktion bzw. des DAS Modells findet sich in [111].

Wie in Abbildung 2.6 dargestellt ist, besteht jede 7×7 Einheitszelle aus zwei dreieckigen Untereinheiten, von denen eine einen Stapelfehler enthält. Insgesamt beinhaltet die 7×7 Einheitszelle zwölf Adatome auf T₄ Plätzen in einer lokalen 2×2 Anordnung, sechs Restatome zwischen den Adatomen in der Lage darunter und ein *corner hole* inmitten eines Rings aus zwölf Atomen. Als Folge der *corner holes* sind zwei in ihrer elektronischen Umgebung verschiedene Arten von Adatomen zu unterscheiden (*corner* bzw. *center*) [79, 112–114]. Die tetraederförmig angeordneten Bindungen der Adatome an die Atome in der Lage der Restatome werden als *back bonds* bezeichnet. Der Stapelfehler in einer der dreieckigen Untereinheiten der 7×7 Einheitszelle besteht darin, dass die Atome der letzten Lage unter den Restatomen auf T₄ (*atop site*) anstatt auf T₃ Plätzen (*hollow site*) sitzen. Das führt zur Bildung von neun Dimeren, verbunden durch Ringe aus acht Atomen, entlang der Verbindungslinien der Untereinheiten mit und ohne Stapelfehler.

Diese komplexe Oberflächenrekonstruktion stellt einen Kompromiss von Energiegewinn durch die drastische Reduzierung der Anzahl von *dangling bonds* auf der einen Seite und damit einhergehender Verspannung des Gitters auf der anderen Seite dar. Die größte Energiereduzierung findet durch die Adatome statt. Jedes Adatom sättigt drei *dangling bonds*, während es selbst nur einen hat. Zwölf Adatome pro 7×7 Einheitszelle bedeutet eine Reduktion der *dangling bonds* um 24 von insgesamt 49. Der Stapelfehler und die damit verbundene Bildung von Dimeren reduziert die Anzahl der *dangling bonds* um weitere sechs. Die verbleibenden 19 *dangling bonds* bedeutet eine Reduktion der Dichte an gebrochenen Bindungen um einen Faktor 2.6. Das reicht aus, um die erheblichen durch die Rekonstruktion implizierten Gitterverspannungen zu überkompensieren. Aufgrund des Vorhandenseins des Stapelfehlers weist die Si(111) 7×7 Oberfläche die gleiche Symmetrie (C_{3v} ($3m$)) wie die unrekonstruierte Si(111) Oberfläche auf.

2.2.2 Elektronische Struktur von Si(111) 7×7

Mit dem Verständnis der geometrischen Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche schritten auch die Untersuchungen zur elektronischen Struktur dieser Oberfläche voran. Nichtsdestotrotz gibt es bezüglich letzterer heute immer noch offene Fragen. Abbildung 2.7 zeigt ein erweitertes Zonenschema der elektronischen Bandstruktur von Si(111) mit der in [111] Richtung ($\Gamma \rightarrow L$, vgl. Abbildung 2.4) projizierten Volumenbandstruktur und den durch die 7×7 Rekonstruktion entstehenden besetzten (S_1 , S_2 , S_3) und unbesetzten (U_1 , U_2) Oberflächenbändern. Der Ursprung der Oberflächenbänder wurde im Einklang mit dem DAS Modell durch Experimente aufgedeckt, die strukturelle mit spektroskopischen Informationen verknüpfen konnten. Zu nennen sind hier (winkel aufgelöste) Photoelektronenspektroskopie ((AR)PES⁸) [114, 117, 119–129], inverse Photoemissionsspektroskopie (IPES⁹) [51, 130–132], STS [79, 80, 112, 133–138], Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS¹⁰) [124, 139–142], Elektronenspinresonanz (ESR¹¹) [143], Kernspinresonanz

⁸Englisch: (angle-resolved) photoemission spectroscopy

⁹Englisch: inverse photoemission spectroscopy

¹⁰Englisch: electron energy loss spectroscopy

¹¹Englisch: electron spin resonance

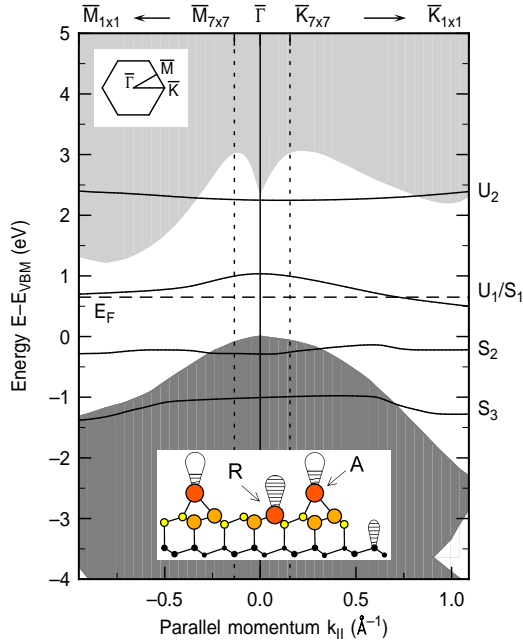


Abbildung 2.7: Erweitertes Zonenschema der Si(111) 7×7 Oberflächenbandstruktur (nach [37, 73]). Die Valenz- und Leitungsbänder des Siliziumfestkörpers (nach [115, 116]) sind auf die Si(111) Oberfläche projiziert und grau dargestellt. S_1 , S_2 , S_3 und U_1 , U_2 bezeichnen die besetzten bzw. unbesetzten Oberflächenzustände der 7×7 Rekonstruktion (nach [114, 117–119]). Gestrichelt eingezeichnet sind auch der \bar{K} - und \bar{M} -Punkt der ersten 7×7 Brillouinzone. Das Inset zeigt eine Seitenansicht der Si(111) 7×7 Einheitszelle. Von den zwölf Adatomen (A) gehen sechs Elektronen zu den Restatomen (R). Diese haben folglich vollständig gefüllte *dangling bonds* und bilden das S_2 Band. Ein weiteres Elektron der Adatome füllt das Orbital des *corner holes*. Es verbleiben fünf Elektronen in dem von den Adatomen gebildeten Band U_1/S_1 . Dieses ist also nur teilweise gefüllt und verantwortlich für den metallischen Charakter der Si(111) 7×7 Oberfläche.

(NMR¹²) [144, 145], Spektroskopie mit transienten Gittern (TG¹³) [146, 147], Optische Frequenzverdopplung (SHG¹⁴) [37, 148–150], Optisches Fünfwellenmischen (5WM¹⁵) [34–36], und nicht zuletzt Zweiphotonen Photoemission (2PPE¹⁶) [37–40, 151, 152].

Theoretische Arbeiten geben sehr unterschiedliche Vorhersagen über die elektronische Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche. Sie reichen von lokalisierten Orbitalen bis zu einem Bild delokalisierten Bänder [94–96, 153]. Dazwischen liegt die Vorhersage eines

¹²Englisch: nuclear magnetic resonance

¹³Englisch: transient grating

¹⁴Englisch: second harmonic generation

¹⁵Englisch: five-wave mixing

¹⁶Englisch: two-photon photoemission

korrelierten Metalls [113, 154–156].

Aus Rechnungen ist bekannt, dass Ladungstransfer in Form von sechs Elektronen der Adatome zu den Restatomen die Energie weiter minimiert [94]. Ein weiteres Elektron der Adatome füllt das Orbital des *corner holes*. Die fünf in den *dangling bonds* der zwölf Adatome verbleibenden Elektronen bedeuten, dass diese nur zu gut einem Fünftel gefüllt sind [104]. Die Adatome haben also nur teilweise gefüllte *dangling bonds* und sind daher verantwortlich für den Oberflächenzustand U_1/S_1 und damit für den potentiell metallischen Charakter der Si(111) 7×7 Oberfläche. Die Restatome haben vollständig gefüllte *dangling bonds* und bilden das S_2 Band. Die Oberflächenbänder S_3 und U_2 sind an den *back bonds* der Adatome an die Restatomlage lokalisiert. In Abbildung 2.7 ist nur ein repräsentatives Band der adatominduzierten Oberflächenzustände U_1/S_1 dargestellt. Wie weiter oben dargelegt, sind in der Realität die Adatome der 7×7 Rekonstruktion nicht äquivalent und das Band U_1/S_1 besteht möglicherweise aus mehreren Subbändern. Dafür gibt es sowohl theoretische [113] als auch experimentelle Belege [79, 112, 137, 138]. Insbesondere Photoemissionsexperimente bei tiefen Temperaturen zeigen eine Schulter im besetzten Teil des Adatombands [114], die aber auch durch Elektron-Phonon Kopplung mit einer in EELS Experimenten beobachteten Phononmode [157] erklärbar ist [158].

Experimentelle Hinweise für die metallischen Eigenschaften der Si(111) 7×7 Oberfläche durch das teilweise besetzte Oberflächenband U_1/S_1 stammen aus Photoemissionsexperimenten [114, 117, 119, 122, 123, 126, 127, 129] und STS Messungen [79, 133]. Diese deuten auf eine endliche Zustandsdichte (DOS^{17}) am Ferminiveau hin. Die Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung bei tiefen Temperaturen und einem hochauflösenden Spektrometer zeigen darüber hinaus, dass das Adatomband eine signifikante Dispersion aufweist [119]. Mittels *core-level* Spektroskopie am Si 2p Niveau wurde festgestellt, dass das Ferminiveau für Si(111) 7×7 nahezu unabhängig von der Dotierung ist und durch die signifikante Zustandsdichte der Oberflächenzustände 0.65 eV oberhalb des Valenzbandmaximums etwa in der Mitte der Bandlücke festgelegt wird (*Fermi-level pinning*) [119, 158–160]. Die in EELS Experimenten beobachteten asymmetrischen Verlustlinien sind ebenfalls charakteristisch für Übergänge an einem metallischen Fermi-niveau [124, 140–142]. Photoemissions- [119] und NMR Experimente [144, 145] wie auch theoretische Vorhersagen [113] deuten darauf hin, dass die Si(111) 7×7 Oberfläche ihren metallischen Charakter auch bei tiefen Temperaturen behält. Durch das Aufbringen künstlicher Strukturen auf die Oberfläche konnte mittels STM/STS Messungen direkt die Leitfähigkeit des zweidimensionalen Oberflächenzustands gemessen werden. Diese ist mit 8.7×10^{-9} S zwar klein aber endlich [136].

Neuere Arbeiten mit STM/STS bei unterschiedlichen Temperaturen deuten im Gegensatz zu den vorher dargelegten Ergebnissen darauf hin, dass sich bei Temperaturen unterhalb von 20 K eine Bandlücke von etwa 70 meV am Fermi-niveau öffnet [137, 138]. Als Ursache dieser Energielücke wird die Verspannung der 7×7 Einheitszelle im Grundzustand und möglicherweise zusätzlich ein Mott-Hubbard Übergang vermutet. Darüber hinaus wurde in diesen Untersuchungen der experimentelle Beweis erbracht, dass ein signifikanter Unterschied zwischen den elektronischen Zuständen der *corner* und *center* Adatome besteht. Dieser offenbart sich vor allem in der elektronischen Struktur des

¹⁷Englisch: density of states

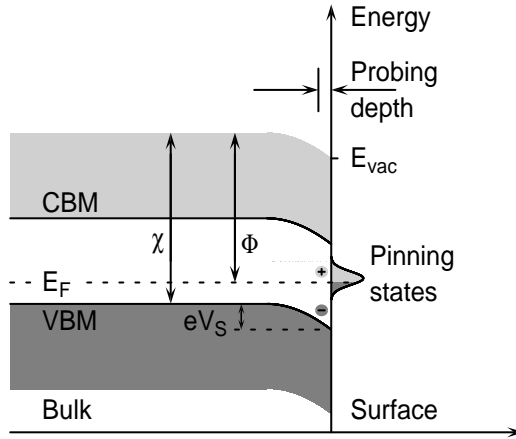


Abbildung 2.8: Schema der Bandverbiegung für p-dotierte Halbleiter. Im thermischen Gleichgewicht muss das Fermi-niveau im Volumen und an der Oberfläche gleich sein, dadurch kommt es zur Bandverbiegung eV_S . Die bei der Photoemission abgefragte Tiefe ist typischerweise deutlich kleiner als die Region der Bandverbiegung (einige μm).

unbesetzten Teils der Adatomzustände U_1 .

2.2.3 Bandverbiegung und Energiereferenzpunkt

Zur Interpretation von Photoemissionsspektren von Halbleiteroberflächen, die sowohl Signaturen von Oberflächen- als auch Volumenzuständen beinhalten können, ist die Kenntnis der Lage des Fermi-niveaus an der Oberfläche und im Volumen des Festkörpers unerlässlich. Wie weiter oben schon beschrieben, wird das Fermi-niveau durch die Oberflächenzustände unabhängig von der Dotierung auf Si(111) 7×7 bei einer Energie von 0.65 eV oberhalb des Valenzbandmaximums festgelegt. Im Volumen des Siliziumfestkörpers wird die relative Lage von Valenz- und Leitungsband zum Fermi-niveau hingegen durch Dotierungen bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht müssen das Fermi-niveau des Volumens und der Oberfläche gleich sein. Es kommt folglich zum Ladungsträgeraustausch zwischen Volumen und Oberfläche. Dadurch bildet sich eine bis zu einigen μm tiefe Raumladungszone aus und es kommt zur Bandverbiegung eV_S [51, 111, 127], wie in Abbildung 2.8 schematisch für einen p-dotierten Halbleiter dargestellt. Die Dicke d der Raumladungszone lässt sich abschätzen durch [161]

$$d = \sqrt{\frac{2V_S\epsilon_0\epsilon}{N_{\text{Dot}}}}. \quad (2.24)$$

N_{Dot} ist hier die Dichte der positiv ionisierten Donatoren im n-dotierten bzw. der Akzeptoren im p-dotierten Halbleiter. Die Bandverbiegung eV_S ist gleich der Differenz des Fermi-niveaus von Volumen und Oberfläche. Da sich sowohl für p- als auch

n-dotierte Halbleiter der Abstand von Fermi-niveau und dem jeweiligen Majoritätsladungsträgerband (im p-dotierten Fall Valenzband, im n-dotierten Fall Leitungsband) in Richtung Oberfläche vergrößert, ist die Oberflächenregion stets eine Verarmungszone bezüglich der Majoritätsladungsträger. Die durch die Oberflächenzustände verursachte Nettoladung hat also immer das Vorzeichen der Majoritätsladungsträger, da nach [162] Ladungsneutralität an der Oberfläche gewährleistet sein muss.

Durch die Erzeugung von Elektron-Loch Paaren in der Verarmungszone (Oberflächenphotospannung) kann die Bandverbiegung abgeschwächt und im Grenzfall sogar aufgehoben werden (so genannte Flachbandbedingungen) [163]. Werden Elektron-Loch Paare durch gepulste Anregung (Laserbestrahlung) erzeugt, so ist die Oberflächenphotospannung und damit die Bandverbiegung aufgrund der Ladungsträgerrekombination selbst zeitabhängig [164]. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten ist es daher vorteilhaft, unter Flachbandbedingungen [51, 161] und bei niedrigen Temperaturen zu arbeiten. Niedrige Temperaturen führen zu einer geringeren Rekombinationsrate der Ladungsträger [127]. Ist die Rekombinationsrate kleiner als die Repetitionsrate der verwendeten Laserpulse, so lassen sich Quasigleichgewichtsbedingungen ohne Bandverbiegung herstellen [37].

Nach Referenz [165] beträgt die Austrittsarbeit der Si(111) 7×7 Oberfläche 4.60 eV und hängt nur schwach von der Temperatur ab. Die Variation zwischen 300 und 700 K beträgt nur 30 meV, sowohl für p- als auch n-dotierte Proben. Da bei Halbleitern typischerweise das Valenzbandmaximum als Energiereferenzpunkt gewählt wird, ist der Wert der Ionisierungsenergie interessant. Diese ist die Summe aus Austrittsarbeit und der Differenz von Fermi-niveau und Valenzbandmaximum und beträgt etwa $\chi = 5.3$ eV [166].

2.2.4 Wechselwirkung von Si(111) 7×7 mit atomarem Wasserstoff

Mit Hilfe von Adsorbaten, die keine tiefer gehenden strukturellen oder elektronischen Veränderungen der Si(111) 7×7 Oberfläche induzieren, können Hinweise auf den Ursprung der in den Zweiphotonen-Photoemission Spektren auftauchenden Maxima gewonnen werden. So ist bei Adsorbaten mit den eben genannten Eigenschaften zu erwarten, dass die Unterschiede von 2PPE Spektren mit und ohne Adsorbatbedeckung im Wesentlichen durch die Änderung der elektronischen Eigenschaften der Oberflächenzustände zu erklären sind. Als geeignetes Adsorbat für Siliziumoberflächen hat sich dabei insbesondere Wasserstoff etabliert. Dessen Wechselwirkung mit verschiedenen Siliziumoberflächen wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht. Eine detaillierte Übersicht der verschiedenen Experimente und theoretischen Arbeiten findet sich zum Beispiel in Referenz [167]. An dieser Stelle soll nur ein Überblick über die wichtigsten Befunde der Wechselwirkung von atomarem Wasserstoff mit Si(111) 7×7 gegeben werden.

Für atomaren Wasserstoff findet man bei Raumtemperatur eine Sättigungsbedeckung auf Si(111) 7×7 von etwa 1.25 bis 1.5 Monolagen (ML) [168, 169]. Beugungsexperimente (LEED und Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED)¹⁸) haben gezeigt, dass die 7×7 Periodizität bei der Adsorption von Wasserstoff erhalten bleibt, das Beugungsbild aber modifiziert wird zu einer so genannten 7×1 Rekonstruktion [90, 168–171].

¹⁸ Englisch: reflection high energy electron diffraction

Neuere experimentelle sowie theoretische Arbeiten haben zu einem Verständnis der mikroskopischen Prozesse der Si(111) 7×7 -Wasserstoff Wechselwirkung beigetragen. Aufgrund der niedrigen Barriere für die Adsorption von Wasserstoff an die *dangling bonds* der Si(111) 7×7 Oberfläche (< 0.03 eV) [172], stellt dieser Schritt nach heutiger Auffassung die erste Stufe der Hydrierung dar [173–181]. Die so entstehende Struktur wird auch als Si(111) 7×7 :19H Phase bezeichnet. Eine Vielzahl an Arbeiten hat sich mit der Reihenfolge der Besetzung der verschiedenen *dangling bonds* beschäftigt [104, 174, 175, 181–186], die Details sind allerdings für diese Arbeit irrelevant.

Die Adsorption von Wasserstoff an den Adatomen reduziert die Barriere für das Aufbrechen der Si *back bonds* auf etwa 0.2 eV [172]. Der zweite Schritt in der Hydrierung der Si(111) 7×7 Oberfläche besteht im Brechen der *back bonds* und der sukzessiven Bildung von Di- und Trihydriden. Dies führt schließlich zur Ablösung von Adatomen von der Oberfläche und dem Binden von Wasserstoff an die freiwerdenden Siliziumatome der Restatomlage. Bei Raumtemperatur stoppt die Hydrierung bei der Restatomlage [176] und würde im Idealfall zu einer Wasserstoffbedeckung von 43 Monohydriden pro 7×7 Einheitszelle führen, der so genannten 7×7 :43H Phase. Der entsprechende Bedeckungsgrad von etwa 0.88 ML widerspricht jedoch der experimentell beobachteten Sättigungsbedeckung von 1.25 bis 1.5 ML [168, 169]. Dies bedeutet, dass in Sättigung höherwertige Hydride vorliegen müssen, was auch experimentell beobachtet wurde [187–190].

Untersuchungen einer solchen Oberfläche mit STM zeigen, dass nur ein kleiner Teil der Oberfläche in der 7×7 :43H Phase vorliegt [176–178, 182, 191]. Der Rest wird von hellen, strukturlosen Domänen gebildet. Berücksichtigt man, dass die 7×7 :19H Phase nur eine um 0.12 eV pro Si-H Bindung höhere Energie aufweist als die 7×7 :43H Phase [107], so ist die Wahrscheinlichkeit für die Entfernung sämtlicher Adatome gering. Die verbleibenden Adatome könnten also für die Bildung der höherwertigen Hydride verantwortlich sein. Dieser Mechanismus könnte sowohl die hellen Stellen der STM Bilder erklären [182], als auch eine bessere Übereinstimmung mit RHEED Experimenten herstellen [192, 193]. Die Anwesenheit höherwertiger Hydride erhöht offensichtlich die mögliche Wasserstoffbedeckung. Eine mit Wasserstoff bedeckte Si(111) 7×7 Oberfläche, bei der alle Adatome zu Trihydriden umgebildet werden, weist eine Bedeckung von etwa 1.37 ML auf [194, 195]. Eine weitere mögliche Erklärung für die beobachtete Sättigungsbedeckung geht von dem Brechen der verspannten Dimere der 7×7 Rekonstruktion aus. Dort könnten sich zusätzliche Monohydride bilden [182], was zu einer Bedeckung von etwa 1.24 ML führen würde. Beide Erklärungsmöglichkeiten liefern Vorhersagen für Bedeckungen im Bereich der experimentell beobachteten Sättigungsbedeckungen. Sie setzen allerdings voraus, dass die Oberfläche homogen bleibt, was mit den experimentellen Beobachtungen nicht vereinbar scheint.

Untersuchungen der thermischen Desorption von Wasserstoff von der Si(111) 7×7 Oberfläche war Gegenstand einer Vielzahl von Publikationen [109, 196–200]. Wasserstoff desorbiert rekombinativ als H_2 von der Si(111) 7×7 Oberfläche. Ein typisches Thermodesorptionsspektrum (TPD¹⁹) ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Bei kleinen Bedeckungen findet sich in den Thermodesorptionsspektren nur ein einzelnes Maximum β_1 bei etwa 770 [198] bis 810 K [196], das der Desorption aus der Monohydridphase

¹⁹Englisch: temperature programmed desorption

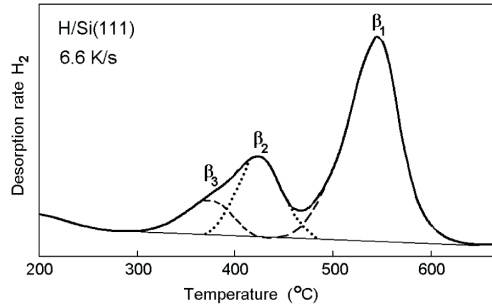


Abbildung 2.9: Thermisches Desorptionsspektrum von Wasserstoff auf Si(111) bei einer Heizrate von 6.6 K/s aus Referenz [167] nach [196]. Eine mögliche Aufspaltung in drei Adsorptionszustände ist angedeutet. Das Maximum bei niedrigen Temperaturen $\lesssim 200^\circ\text{C}$ ist Wasserstoffdesorption vom Probenhalter.

zugeschrieben wird. Bei Bedeckungen ab etwa 0.3 ML taucht ein weiteres Merkmal im Spektrum auf, dass als Überlagerung zweier Maxima β_2 und β_3 auffassen lässt. Diese werden der Desorption aus der Di- bzw. Trihydridphase zugeordnet [187, 189, 201]. Bei Temperaturen in der Nähe des Desorptionsmaximums aus der Di- und Trihydridphase werden auch Fragmente von Silan (SiH_4) im Massenspektrometer nachgewiesen [198].

Die Desorptionsenergie für das Maximum β_1 wurde zu etwa 2.5 eV bestimmt [150, 196, 199, 200] und ist im Einklang mit Dichtefunktionalrechnungen (DFT²⁰) [202].

SHG Messungen haben gezeigt, dass die Wasserstoffdesorption von Si(111) 7×7 weder durch erste noch zweite Ordnung Desorptionskinetik zu beschreiben ist, sondern durch eine mittlere Ordnung der Desorptionskinetik von etwa 1.5 [199]. Erklärt wurde die beobachtete Desorptionskinetik durch ein Modell, in dem verschiedene Adsorptionsplätze mit unterschiedlichen Bindungsenergien berücksichtigt wurden [199]. Diese Erklärung ist konsistent mit einem mikroskopischen Modell der H_2 Desorption von Si(111) 7×7 [109], die sich im Wesentlichen durch den umgekehrten Prozess der Adsorption verstehen lässt.

Heizen der hydrierten Si(111) 7×7 Oberfläche auf etwa 820 K lässt sämtlichen Wasserstoff desorbieren. Die perfekte 7×7 Rekonstruktion wird dadurch jedoch noch nicht wieder vollständig hergestellt, da durch die Desorption von Silan lokal Oberflächenatome fehlen. Erst das Heizen auf Temperaturen von etwa 900 bis 1100 K stellt die Si(111) 7×7 Oberfläche durch die erhöhte Mobilität der Siliziumatome wieder her [182, 191, 196]. Besonders große eindomänige Bereiche der 7×7 Rekonstruktion lassen sich durch abgestimmte Temperaturrampen mit Maximaltemperaturen von bis zu 1500 K herstellen [77, 78, 119].

Die Präparationstemperatur bestimmt maßgeblich die Struktur der hydrierten Si(111) 7×7 Oberfläche. Die besten Ergebnisse einer homogenen monohydrierten Oberfläche wurden bei erhöhten Temperaturen von etwa 600 bis 650 K und großen Wasserstoffdosen

²⁰Englisch: density functional theory

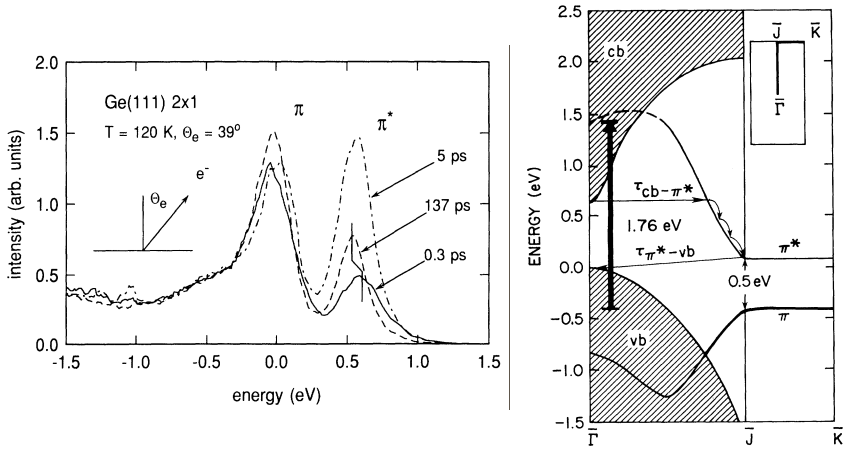


Abbildung 2.10: Links: 2PPE Spektren von Ge(111) 2×1 für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen den Laserpulsen unter einem Emissionswinkel von 39° entsprechend dem \bar{J} Punkt in der Oberflächenbandstruktur und einer Proben temperatur von 120 K. Die Photonenenergie beträgt 1.8 eV für die Anregelaserpulse und 10.6 eV für die Abfragelaserpulse. Rechts: Oberflächenbandstruktur von Ge(111) 2×1 mit Anregungs-, Relaxations- und Rekombinationspfad. Aus Referenz [20].

von 5000 L erreicht [203, 204]. Dort stellt die Monohydridphase den einzig stabilen Adsorptionszustand dar [90, 118, 188, 190, 196, 199, 205].

2.3 Elektronendynamik auf Halbleiteroberflächen

Die Untersuchung der Dynamik von Elektronen auf Halbleiteroberflächen mit zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission reicht zurück bis in die 1980er Jahre [42]. Wegweisende Arbeiten wurden dabei v. a. von Haight und Bokor bei der Untersuchung von InP(110) [18, 207] und Si(111) 2×1 geleistet [5, 19]. Trotz der - aus heutiger Sicht - bescheidenen Zeitauflösung von einigen zehn Pikosekunden konnte die Leistungsfähigkeit von zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission zur Untersuchung der Elektronendynamik unbesetzter Zustände demonstriert werden. Eine drastisch verbesserte Zeitauflösung von unter einer Pikosekunde kombiniert mit winkelaufgelösten Messungen ermöglichte erstmals ein detailliertes Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse der Ladungsträgerstreuung und -rekombination [20, 208–210]. Eine wegweisende Arbeit war die Untersuchung der Dynamik von angeregten Ladungsträgern der π und π^* Zustände der Ge(111) 2×1 Oberfläche mit zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission [20], die hier exemplarisch diskutiert werden soll.

Wie auch bei Silizium weist die Oberfläche von Germanium nach Spaltung parallel zu den {111} Netzebenen eine 2×1 Rekonstruktion auf. Anregung der Ge(111) 2×1 Oberfläche durch 1.8 eV Laserpulse resultiert in Photoemissionsspektren wie in Abbil-

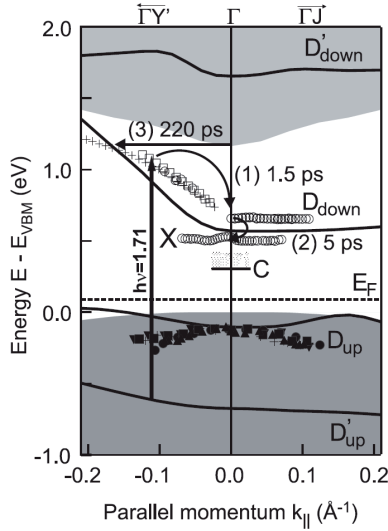


Abbildung 2.11: Experimentell bestimmte (Symbole) und berechnete Oberflächenbandstruktur von Si(100)c(4×2) bei 90 K zusammen mit Anregungs- und Relaxationsschema. Aus Referenz [206].

dung 2.10 (links) dargestellt [20]. Die beiden Maxima in den Photoemissionsspektren entsprechen dem besetzten π und unbesetzten π^* Zustand der 2×1 Rekonstruktion. Der Anrege-, Relaxations- und Rekombinationspfad ist im rechten Teil der Abbildung skizziert. Elektronen werden durch den Anregepuls in der Nähe der Oberfläche vom Valenz- in das Leitungsband angeregt. Die angeregten Elektronen relaxieren anschließend zum Leitungsbandminimum und streuen durch die Emission von Phononen in den π^* Zustand. Weitere Relaxation innerhalb des π^* Zustands führt zu einer Abkühlung des Elektronengases. Am Boden des π^* Bandes am \bar{J} Punkt rekombinieren die Elektronen wiederum durch die Emission von Phononen mit Löchern im Valenzband.

Diese Prozesse spiegeln sich in den 2PPE Spektren im linken Teil der Abbildung wider. Kurz nach der optischen Anregung (0.3 ps) ist das Maximum des π^* Zustands durch die erhöhte Temperatur des Elektronengases verbreitert und zu höheren Energien verschoben. Nach 5 ps ist das Maximum durch die Abkühlung des Elektronengases bei niedrigeren Energien zu finden. Nach 137 ps ist das Maximum noch etwas zu niedrigeren Energien verschoben und schmaler geworden. Da das π^* Band vollständig in der Volumenbandlücke von Germanium liegt, können die Elektronen nur durch Elektron-Loch Rekombination aus dem Oberflächenband entfernt werden. Auch die Dynamik der Löcher im besetzten π Zustand ist in den in Abbildung 2.10 zu beobachten. Für Verzögerungszeiten kurz nach der optischen Anregung ist die Population des π Maximums deutlich reduziert. Im Spektrum bei einer Verzögerungszeit von 5 ps übersteigt das Maximum des normalerweise unbesetzten π^* Zustands sogar das des

besetzten π Zustands. Die Dynamik der Löcher ist jedoch wesentlich schneller als die der Elektronen. Die Lebensdauer liegt unterhalb der experimentellen Zeitauflösung von knapp einer Pikosekunde in dem beschriebenen Experiment.

Die Elektronendynamik der Si(100) c(4×2) Oberfläche hingegen unterscheidet sich deutlich von dem oben beschriebenen Szenario [206, 211]. Der Anregung des normalerweise unbesetzten D_{down} Zustands durch resonante Anregung abseits des $\bar{\Gamma}$ Punktes folgt eine Relaxation der angeregten Elektronen zum $\bar{\Gamma}$ Punkt durch Intradbandstreuung innerhalb von 1.5 ps, wie in Abbildung 2.11 durch Prozess (1) angedeutet. Am $\bar{\Gamma}$ Punkt folgt ein biexponentieller Zerfall der Population des D_{down} Zustands mit Zeitkonstanten von 7.5 und 220 ps. Die kürzere der beiden Zeitkonstanten korreliert mit der Bildung eines exzitonischen Zustands X (Prozess 2). Es wird angenommen, dass die meisten der Elektronen am Bandboden des D_{down} Zustands durch die Emission von Phononen in einem Exziton gefangen werden und dies den dominanten Zerfallskanal an dieser Oberfläche darstellt. Die Lebensdauer des exzitonischen Zustands beträgt mehrere zehn Nanosekunden. Die längere der beiden Zeitkonstanten beim Zerfall des D_{down} Zustands (220 ps) wird der Lebensdauer von Elektronen im Leitungsband zugeschrieben, die aus dem Leitungsband in das D_{down} Band gestreut werden.

2.3.1 Elektronendynamik auf Si(111) 7×7

Die Dynamik von angeregten Elektronen auf Si(111) 7×7 wurde bisher vor allem mit zwei experimentellen Methoden untersucht. Auf der einen Seite stehen Experimente, die sich ultraschneller optischer Spektroskopien bedienen [34–37]. Diese Methoden lassen jedoch keine direkten Rückschlüsse auf die Relaxations- und Rekombinationspfade angeregter Ladungsträger zu. Auf der anderen Seite stehen Experimente mit zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission. Die Zeitauflösung älterer 2PPE Arbeiten war allerdings nur ausreichend, um die Signaturen von Valenz- und Leitungsband zu identifizieren und deren Dynamik auf großen Zeitskalen zu verfolgen [38]. Ein detailliertes Verständnis der Ladungsträgerrelaxation und -rekombination konnte aufgrund der beschränkten Zeitauflösung von einigen Pikosekunden und fehlender winkelabhängiger Messungen nicht erreicht werden.

Auf Si(100) wurde durch 2PPE Messungen mit deutlich verbesserter Zeitauflösung im Bereich von 100 fs die Thermalisierung von Elektronen im Leitungsband schon relativ früh untersucht [151]. Im Gegensatz dazu haben ähnliche Experimente auf Si(111) 7×7 erst in jüngerer Zeit zu einem erweiterten Verständnis der Relaxation optisch angeregter Elektronen im Leitungsband geführt [39, 40]. Die dabei sichtbare Dynamik in den unbesetzten Zuständen oberhalb des Fermi-niveaus wird sich dabei auch in den hier dargestellten Messungen widerspiegeln.

Trotzdem ist über die Details der elektronischen Anregungs- und Relaxationsprozesse auf Si(111) 7×7 insgesamt relativ wenig bekannt. Ein wesentlicher Grund ist das Fehlen systematischer winkelabhängiger Untersuchungen der Elektronendynamik bei gleichzeitig guter Zeitauflösung, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt wurden. Generell ist aufgrund der metallischen Eigenschaften für die Ladungsträgerdynamik auf Si(111) 7×7 zu erwarten, dass Elektron-Elektron Streuung einen größeren Einfluss haben sollte als etwa für die unbesetzten D_{down} Zustände auf Si(100) c(4×2) [206, 211, 212] oder die π^* Zustände auf Ge(111) 2×1 [20, 213]. Die Möglichkeit in Me-

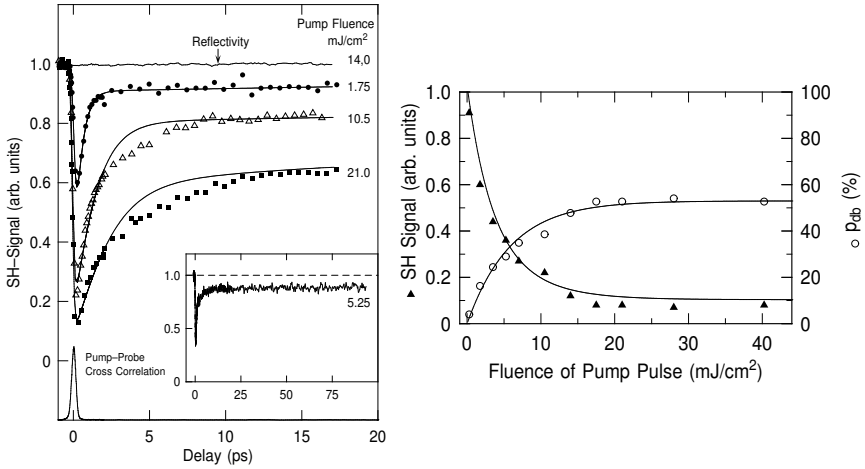


Abbildung 2.12: Links: s-polarisierte Komponente des SHG Signals von Si(111) 7×7 erzeugt durch s-polarisierte Abfragepulse als Funktion der Verzögerungszeit zu den p-polarisierten Anregepulsen für verschiedene Anregungsfluenzen. Beide Laserpulse haben eine Photonenenergie von 1.55 eV. Rechts: Einbruch des SHG Signals als Funktion der Fluenz des Anregelaserpulses (Dreiecke) und abgeleitete Population des Adatombands (offene Kreise). Die Linien sind das Ergebnis eines phänomenologischen Modells zur Beschreibung des SHG Signals. Aus Referenz [37].

tallen Elektron-Loch Paare zu bilden führt einerseits zu deutlich kürzeren Lebensdauern bezogen auf den Zerfall ins Volumen und andererseits zu größeren Intradbandstreuraten [13, 23, 29, 31]. Nichtsdestotrotz unterscheidet sich die Si(111) 7×7 Oberfläche deutlich von einem konventionellen Metall. Die Elektronendichte ist sehr klein und das metallische Band wird von lokalisierten sp^3 -Orbitalen und nicht von delokalisierten sp -Elektronen gebildet. Eine beträchtliche Coulombwechselwirkung zwischen zwei auf dem gleichen Atom befindlichen Elektronen deutet auf signifikante Korrelationseffekte hin.

Mit der in unserer Gruppe neu entwickelten Methode des Fünfwellenmischens konnte die Dephasierungszeit von angeregten Ladungsträgern in den *dangling bond* Zuständen zu 20 fs bestimmt werden [34]. Diese liegen damit unter denen von typischen Halbleitern [214] aber über denen in metallischen Systemen [8]. Neuere Arbeiten mit zeitaufgelöster 2PPE konnten Photoemission von Elektronen aus dem Leitungsbandminimum als generelles Phänomen auf Siliziumoberflächen nachweisen [39] und die Relaxationspfade von angeregten Ladungsträgern zum Leitungsbandminimum durch Elektron-Phonon Streuung aufdecken [40]. Die Winkelabhängigkeit und die weitere zeitliche Entwicklung der Population des Leitungsbandminimums ist allerdings noch unbekannt.

In Referenz [37] werden die Ergebnisse einer kombinierten 2PPE und SHG Studie dargestellt. Während die 2PPE Messungen die Elektronendynamik im Zentrum der Brillouinzone bei niedrigen Anregungsdichten reflektieren, testen die dargestellten

SHG Messungen die Elektronendynamik im Regime hoher Anregung in der optisch gekoppelten Region der Adatombänder. Die Anregungsfluenz von 0.8 mJ/cm^2 der 2PPE Messungen ändert die Besetzung der Adatombänder um weniger als 10 %, d. h. weniger als ein Elektron pro 7×7 Einheitszelle. Elektronen werden durch die infraroten Laserpulse in den normalerweise unbesetzten Teil der *dangling bond* Zustände nahe des Zentrum der Brillouinzone angeregt. Als Erklärung für die beobachtete Zeitabhängigkeit der 2PPE Spektren wird vorgeschlagen, dass Intrabandstreuung der Elektronen mit dem besetzten Teil des Adatombands zu einer Umverteilung der Elektronen weg aus dem Zentrum der Brillouinzone führt, so dass nach 6.5 ps alle Elektronen aus dem Detektionsbereich des Spektrometers ($\pm 9^\circ$) verschwunden sind. Die ermittelten Lebensdauern im unbesetzten Teil der *dangling bond* Zustände fallen mit steigender Energie von etwa 150 fs direkt oberhalb des Fermi-niveaus auf 40 fs an der Anregungsgrenze ab. Die Energieabhängigkeit der Lebensdauern zeigt hierbei deutliche Abweichungen zum Verhalten eines Metalls nahezu freier Elektronen (NFE²¹).

Durch die SHG Messungen wurden hingegen Besetzungsänderungen des Adatombands bis zu einem Sättigungswert von etwa 50 % im optisch gekoppelten Bereich der Brillouinzone bei Anregungsfluenzen bis zu 40 mJ/cm^2 erreicht, wie in Abbildung 2.12 (rechts) dargestellt ist. Die Besetzungsänderung äußert sich in einem starken Abfall des SHG Signals (Abbildung 2.12 links). Die anschließende Rückkehr besteht aus einer schnellen, fluenzabhängigen Komponente und einem langlebigen Anteil. Die Zeitkonstante der schnellen Komponente in der Erholung des SHG Signals zeigt ebenfalls ein Sättigungsverhalten. Die Relaxationszeit variiert von etwa 0.5 ps bei einer Fluenz von 1.75 mJ/cm^2 bis zu einem Sättigungswert von etwa 2 ps ab 15 mJ/cm^2 . Diese Sättigung könnte ein Resultat zunehmender Abschirmung und Platzblockierung bei steigender Fluenz sein. Beide Effekte scheinen die größere Anzahl von Streupartnern zu überkompensieren, die in metallischen Systemen den dritten Einflussfaktor für die Lebensdauer von angeregten Ladungsträgern darstellt [215]. Die langlebige Komponente mit einer Zeitkonstante von über 100 ps wird dem Transfer von angeregten Ladungsträgern zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen zugeschrieben. Dafür kommt sowohl der Zerfall von Elektronen aus den Adatombändern in das Valenzband als auch die Streuung von indirekt in das Leitungsband angeregten Ladungsträgern in die Adatombänder in Frage. Letztendlich können diese Vermutungen aber nur durch impuls aufgelöste Experimente zur Ladungsträgerdynamik bestätigt oder widerlegt werden.

²¹ Englisch: nearly-free-electron

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Grundlagen in Form der verwendeten Ultrahochvakuumapparatur und des Lasersystems beschrieben. Des Weiteren folgen einige mehr theoretische Aspekte die Physik zur Frequenzkonversion, die oft in modernen Zweiphotonen-Photoemissionsexperimenten zum Einsatz kommt. Einzelne Teile sind Wiederholungen aus meiner Diplomarbeit [216], die hier der Vollständigkeit wegen noch einmal wiedergegeben werden. Die Beschreibung von Präparation und Charakterisierung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Oberfläche durch verschiedene experimentelle Methoden der Oberflächenphysik schließt das Kapitel ab.

3.1 UHV System

Alle hier vorgestellten Experimente wurden an der speziell für die Anforderungen der Spektroskopie niederenergetischer Elektronen entworfenen Ultrahochvakuumkammer ZAPES¹ durchgeführt. Diese wurde durch W. Berthold während seiner Doktorarbeit konzipiert und aufgebaut und ist im Detail dort [217], sowie mittlerweile in zahlreichen anderen Arbeiten unserer Gruppe beschrieben [216, 218–220]. Hier sollen nur die grundlegenden Eigenschaften kurz dargestellt und vor allem die Änderungen beschrieben werden.

Die aus Edelstahl gefertigte Ultrahochvakuumkammer ist mit einer 1 mm dick Abschirmung aus μ -Metall ausgekleidet und in drei Ebenen unterteilt. In der untersten Ebene, dem Pumpensumpf, befinden sich eine hochverdichtende Turbomolekularpumpe (Balzers TMU520) sowie eine Titansublimationspumpe (Balzers USP035). Zusammen mit der differentiell-gepumpten Drehdurchführung (Thermionics RNN-400) des *xyz*-Manipulators (U.H.V. Instruments Modell 3000400227), die in zwei Stufen über eine Drehschieber- und eine weitere Turbomolekularpumpe gepumpt wird, wird nach zwei Tagen Ausheizen bei 175°C ein Basisdruck in der Kammer kleiner als 5×10^{-11} mbar erreicht. Die beiden darüber liegenden Messebenen sind in der Höhe um 175 mm voneinander getrennt. In der unteren der beiden Messebenen ist im Wesentlichen nur das neue Flugzeitspektrometer angebracht (siehe Kapitel 5). In der oberen Messebene befindet sich eine 3-Gitter LEED Optik (Specs Er-LEED), die zwischenzeitlich gegen eine 4-Gitter LEED Optik ausgetauscht wurde (Omicron Spectaleed), ein Quadrupol Massenspektrometer (Balzers QMG 125), eine Sputterkanone (Varian Modell 981-2046) zur Präparation der Metallproben, eine Röntgenröhre mit Al/Mg Doppelanode (VG Microtec XR3E2) und eine mit Helium betriebene Gasentladungslampe (VG UPS/1). Darüber hinaus befindet sich in der oberen Messebene ein hemisphärischer Elektronenanalysator mit 2d-CCD² Detektor (Specs Phoibos 150). Alle Geräte sind auf

¹ Akronym für: ZeitAufgelöste PhotoElektronenSpektroskopie

² Englisch: charge-coupled device

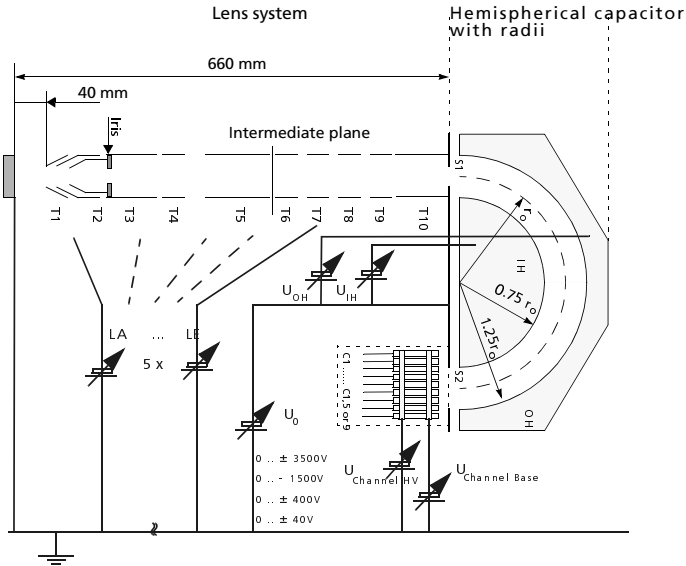


Abbildung 3.1: Aufbau des Phoibos 150 Elektronenanalysators (aus Referenz [221]) mit Elektronenlinie und Halbkugelanalysator. Die Bemaßung entspricht dem Phoibos 100 mit kleinerem Analysator, außerdem ist hier die Verwendung eines Channeltrondetektors statt des tatsächlich verwendeten 2d-CCD Detektors angedeutet.

das Zentrum der jeweiligen Ebene ausgerichtet. Die Probe befindet sich in der Mitte der Kammer, hat aber durch den xyz -Manipulator und die Drehdurchführung ausreichende Verschieb- und Rotationsmöglichkeiten. Der für die Messungen an Cu(100) verwendete Probenhalter kann mittels eines Kryostaten mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium eingekühlt werden, während der Probenhalter für die Messungen Si(111) 7×7 aus technischen Gründen nur mit flüssigem Stickstoff einkühlbar ist. Um Restfelder am Probenort zu eliminieren, sind um den gesamten Aufbau drei Spulenpaare von 2 m Kantenlänge angebracht. Ein über eine separate Turbomolekularpumpe evakuiertes Dosiersystem mit fünf Glasballons, die hier mit etwa 0.5 bar der Gase Neon, Wasserstoff, Krypton, Argon und Xenon gefüllt sind, ist über ein pneumatisches Ventil durch die Ionenkanone (*Sputtergun*) mit der Kammer verbunden und erlaubt neben der Präparation von Metallproben durch Ionenbeschuss auch das kontrollierte Dosieren der Gase in das UHV³ der Kammer.

Der Elektronenanalysator

Die Photoelektronen der UPS⁴ und XPS⁵ Messungen und zum großen Teil auch der 2PPE Experimente werden durch einen hemisphärischen Elektronenanalysator (Specs Phoibos 150) mit 2d-CCD Detektor spektroskopiert, der von J. Gütde und M. Rohleder in den bestehenden Aufbau integriert und in Betrieb genommen wurde [218]. Die wichtigsten Punkte sollen hier noch einmal kurz wiederholt werden. Einige grundlegende Aspekte, die das Elektronenspektrometer betreffen, finden sich auch in den einleitenden Abschnitten von Kapitel 5.

Dieser Elektronenanalysator bietet die Möglichkeit, in einem parallelen Datenerfassungsschema gleichzeitig die Energie und den Emissionswinkel photoemittierter Elektronen in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche zu detektieren. Der gesamte Analysator setzt sich dabei aus einem Linsensystem zur Vorbeschleunigung der Elektronen, den halbkugelförmigen Kondensatorplatten sowie einem ortsauflösenden zweidimensionalen Detektor zusammen. Die parallele Erfassung mehrerer Emissionswinkel wird dabei neben dem ortsauflösenden Detektor vor allem durch die Abbildungseigenschaften des Linsensystems ermöglicht.

Der Aufbau eines solchen Analysators ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die Vorteile bei Verwendung eines ortsauflösenden 2d-Detektors mit entsprechender Elektronenoptik liegen darin, dass in einer einzigen Messung ein Teil der Oberflächenbandstruktur ausgemessen werden kann. Beim Phoibos 150 ist so ein Energiebereich von ungefähr 15 % der eingestellten Passenergie E_{pass} um die eingestellte zentrale kinetische Energie $E_{\text{kin},0}$ zugänglich. In den 2PPE Messungen wurde ausschließlich der *WideAngleMode* (WAM) verwendet. Die Energieauflösung eines hemisphärischen Analysators hängt im Wesentlichen von der Größe der Halbkugeln und der verwendeten Passenergie ab [221]

$$\Delta E \approx \frac{E_{\text{pass}}}{4} \left(\frac{s_1 + s_2}{R_0} + \alpha^2 \right). \quad (3.1)$$

Dabei sind s_1 und s_2 die Breiten von Ein- und Austrittsspalt in der energieauflösenden Richtung. R_0 ist der mittlere Radius des Halbkugelanalysators und α der Akzeptanzwinkel in energieauflösender Richtung. In die Energieauflösung des gesamten Experiments geht noch die Bandbreite der verwendeten Laserpulse ein. Sie wurde zu $\Delta E \lesssim 30$ meV bestimmt. Im verwendeten WAM beträgt die Winkelauflösung $\Delta\theta \approx 0.42^\circ$ bei einem Akzeptanzwinkel von $\pm 13^\circ$.

Die Elektronen treffen nach Passieren der Halbkugeln und Vervielfachung durch zwei Mikrokanalplatten (MCP⁶) auf einen Phosphorschirm. Durch ein Fenster in der UHV Kammer wird das Licht des Phosphorschirms mit einem Objektiv auf den Chip einer peltiergeköhlten CCD Kamera (PCO Sensicam) abgebildet. Die Auflösung des CCD Chips beträgt 1376×1040 Pixel. Die Bilder werden mit einer Auflösung von 12 Bit pro Pixel kodiert und per Glasfaserkabel von einem Rechner ausgelesen. Bei voll angesteuerter Kamera ergibt sich ein Dynamikbereich von 3.5 Größenordnungen (etwa 1:4000). In diesem Bereich ist die Abweichung der Kamera von der Linearität besser

³Ultrahochvakuum

⁴Englisch: ultraviolet photoelectron spectroscopy

⁵Englisch: X-ray photoelectron spectroscopy

⁶Englisch: micro-channel plate

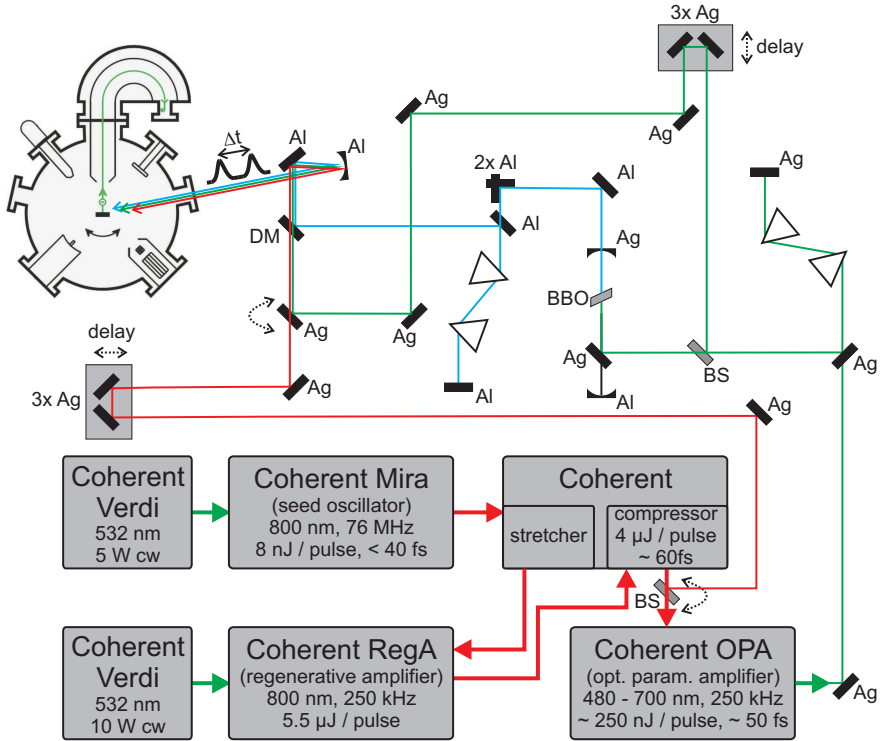


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des verwendeten optischen Aufbaus für die 2PPE Experimente an Cu(100) und Si(111)7×7.

als 1 %. Die Bilder werden vom Rechner im *Portable Network Graphics* Format (PNG, 16 Bit Graustufen) gespeichert.

3.2 Lasersystem und optischer Aufbau

Im folgenden Abschnitt wird der optische Aufbau für die beiden Experimente beschrieben. Beide greifen auf dasselbe kommerzielle Verstärkersystem der Firma Coherent zurück. Dieses Lasersystem besteht aus einem Ti:Saphir Oszillator (Mira Seed, [222]), der von einem Neodym:Yttrium-Vanadat Festkörperlaser (Nd:YVO₄, VERDI-V5) kontinuierlich bei einer Wellenlänge von 532 nm gepumpt wird. Der Oszillator erzeugt dabei über den Effekt der Kerr-Linsen Modenkopplung [56] Pulse der Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Bandbreite von ungefähr 35 nm bei einer Repetitionsrate von 76 MHz. Die Pulse werden anschließend in einem so genannten *Stretcher* zunächst zeitlich

verlängert, damit die hohen Leistungsdichten den folgenden Verstärker nicht beschädigen. Ein einzelner Puls wird über einen akusto-optischen *cavity dumper* in den Verstärker (RegA 9050, [223]) eingekoppelt, der den Puls nach dem Prinzip der *Chirped Pulse Amplification* (CPA) verstärkt [224]. Er durchläuft hier einen Ti:Saphir Kristall, der von einem weiteren Nd:YVO₄ Festkörperlaser (VERDI-V10) gepumpt wird. Die so erhaltene Besetzungsinversion führt in Anwesenheit des Pulses zur stimulierten Emission und somit zur Verstärkung des Pulses. In Zeiten, in denen der Puls den Kristall nicht durchläuft, unterdrückt ein weiterer akusto-optischer Modulator (*Q-switch*) die Lasertätigkeit in der Kavität. Hierdurch bleibt die Besetzungsinversion erhalten. Nach etwa 19 bis 24 Umläufen im Resonator (je nach gewählter Repetitionsrate) wird der verstärkte Puls durch den *cavity dumper* wieder ausgekoppelt. Anschließend werden die Pulse in einem Gitterkompressor komprimiert, so dass Pulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm bei einer Pulslänge von ungefähr 60 fs zur Verfügung stehen. Die Repetitionsrate kann am Verstärker zwischen 10 und 250 kHz gewählt werden. Für die hier vorgestellten Experimente an Cu(100) und Si(111) 7×7 wird das System bei 250 kHz betrieben. Am Ausgang des Verstärkers steht hierbei eine Pulsenergie von ungefähr 5.5 μ J vor und 4 μ J nach der Kompression zur Verfügung.

Die Pulse werden anschließend in einen optisch-parametrischen Verstärker (Coherent OPA 9450, [225]) eingekoppelt. Der Strahl wird hier zunächst durch einen Strahlteiler aufgespalten. 25 % der Leistung werden mit einer Linse in einen drei Millimeter dicken Saphirkristall fokussiert. Durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation entsteht im Saphirkristall ein Weißlichtspektrum, welches durch eine weitere Linse kollimiert wird. Aus den verbleibenden 75 % der Ausgangsleistung wird in einem BBO⁷ Kristall die zweite Harmonische durch Typ-I Phasenanpassung gewonnen. Weißlicht und zweite Harmonische werden fokussiert und in einem weiteren BBO Kristall überlagert. Durch Einstellen des zeitlichen Überlapps zwischen beiden Pulsen und Phasenanpassung (Typ-I) kann durch den Prozess der optisch-parametrischen Verstärkung (Abschnitt 3.3) ein schmaler Bereich aus dem Weißlichtspektrum selektiv verstärkt werden. Um die Effizienz zu erhöhen, durchlaufen Weißlicht und die erzeugte zweite Harmonische den BBO Kristall zweimal, wobei der zeitliche Überlapp für den zweiten Durchlauf separat eingestellt werden kann. Für das Experiment stehen am Ausgang des OPA somit Pulse mit Energien von bis zu 250 nJ bei 250 kHz Repetitionsrate und Pulsängen von ≤ 50 fs im durchstimbaren Wellenlängenbereich von 480 bis 700 nm bei Polarisation parallel zur Ebene des optischen Tisches zur Verfügung. Zusätzlich können auch ein Teil des Weißlichts, sowie die ebenfalls erzeugte Differenzfrequenz (930 bis 2300 nm) genutzt werden, was im hier beschriebenen Experiment allerdings nicht geschieht. Das verbleibende Licht der zweiten Harmonischen wird bei Einsatz des Flugzeitspektrometers zur Bestimmung der Flugzeit genutzt. Dafür werden die Laserpulse mit einer schnellen Photodiode nachgewiesen.

Der weitere Aufbau ist in Abbildung 3.2 zusammen mit dem Coherent Lasersystem dargestellt. Auf die für die verschiedenen Experimente benutzten Parameter wie Photonenenergie und Pulsenergie bzw. Fluenz wird an den entsprechenden Stellen näher eingegangen. Nach Austritt der Pulse aus dem optisch-parametrischen Verstärker, durchlaufen sie zunächst einen Prismenkompressor zur Kompensation der Gruppenge-

⁷Beta-Bariumborat

schwindigkeitsdispersion des OPA und der nachfolgenden optischen Elemente. Es ist darauf zu achten, dass bei der verwendeten Wellenlänge das Prismenmaterial einerseits eine ausreichende lineare Dispersion aufweist, auf der anderen Seite Dispersion höherer Ordnungen aber klein bleibt, da diese in diesem Aufbau nicht kompensiert werden. Bei den hier verwendeten Wellenlängen kommen Prismen aus LaFN28 zum Einsatz, die im Brewsterwinkel geschnitten sind, d. h. der Brewsterwinkel für die Reflexion fällt mit dem Winkel der Minimalablenkung für die Transmission zusammen, um sowohl Reflexionsverluste als auch Auswirkungen des endlichen Öffnungswinkels des Strahlenbündels zu minimieren. Die Dispersion des Kompressors kann durch Vergrößern des Abstands zwischen den Prismen (negative Dispersion) oder durch Einbringen von Prismenmaterial (positive Dispersion) variiert werden. Nach dem Prismenkompressor wird der Strahl durch einen Strahlteiler aufgespalten. Der größere Anteil ($\approx 70\%$) wird zur Erzeugung der zweiten Harmonischen benutzt.

Für die Erzeugung der zweiten Harmonischen wird das Licht über einen sphärischen Spiegel mit 0.1 m Brennweite aus Silber in einen BBO Kristall ($0.8 \times 0.8 \times 0.1$ mm, $\theta = 44^\circ$, $\phi = 0^\circ$) fokussiert. Das frequenzverdoppelte Licht wird anschließend mit einem Spiegel gleicher Geometrie aus Aluminium kollimiert und durch einen weiteren Prismenkompressor geschickt. Da durch die Typ-I Phasenanpassung die Polarisation der zweiten Harmonischen senkrechte Polarisation aufweist, wird diese durch ein entsprechend aufgebautes Periskop auf parallel gedreht, bevor die Pulse den zweiten Kompressor aus Quarzprismen durchlaufen. Die Halterung des BBO Kristalls ist zur Regelung der Leistung auf einem Verschiebetisch montiert. Durch Verschieben relativ zum Fokus der Fundamentalen lässt sich die Effizienz und damit die erzeugte UV Leistung unabhängig von der des OPA einstellen.

Der andere Teil der Fundamentalen des OPA läuft über einen auf einem schrittmotorgetriebenen Verschiebetisch montierten Tripelspiegel, über den die Fundamentale gegenüber dem ultravioletten Laserpuls verzögert werden kann. Die beiden Strahlen werden vor der UHV Kammer kollinear überlagert, indem der langwellige Strahl einen für das UV Licht hochreflektierenden Spiegel passiert. Durch Einbringen eines klappbaren Spiegels lassen sich die überlagerten Strahlen für die wahlweise Einkopplung in der Ebene des Flugzeitspektrometers umlenken. Die überlagerten Strahlen werden durch einen sphärischen Aluminiumspiegel der Brennweite 0.5 m durch ein Quarzfenster (Flugzeitspektrometer) oder ein CaF_2 Fenster (Phoibos) der UHV Kammer unter einem Einfallswinkel von etwa 72° auf die Oberfläche fokussiert.

Für einen Teil der Experimente an $\text{Si}(111) 7 \times 7$ wurde durch einen Strahlteiler ein Teil der Pulse (50%) vor Eintritt in den OPA abgespalten und nach Durchlaufen einer schrittmotorgetriebenen Verzögerungsstrecke direkt als Anregelaserpulse verwendet. In diesem Falle wurde die Fundamentale des OPA nicht verwendet, stattdessen wurden der infrarote und ultraviolette Strahl auf gleichem Wege kollinear überlagert.

3.3 Nichtlineare Optik

Um die für das Experiment benötigten Photonenenergien bzw. Wellenlängen bereitzustellen, ist es oftmals notwendig, diese durch nichtlineare optische Methoden aus einer gegebenen Fundamentalwellenlänge abzuleiten. Diese sind im Einzelnen die Frequenz-

verdopplung (SHG⁸), Summenfrequenzerzeugung (SFG⁹), Differenzfrequenzerzeugung (DFG¹⁰) und optisch-parametrische Verstärkung (OPA¹¹). Diese Prozesse benötigen eine Umgebung mit nichtverschwindender Suszeptibilität zweiter Ordnung, wie sie an Festkörperoberflächen oder in Kristallen ohne Inversionssymmetrie (z.B. BBO) auftreten. Des Weiteren hängt die Effizienz nichtlinearer optischer Prozesse entsprechend stark von der elektrischen Feldstärke ab, weshalb meistens fokussierende Optiken Anwendung finden.

Ausgangspunkt einer qualitativen theoretischen Beschreibung ist die inhomogene Wellengleichung in Materie, die sich in der Form

$$\square \vec{E}(t) = \left[\Delta - \frac{n^2}{c_0^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \vec{E}(t) = \frac{4\pi}{c_0} \frac{\partial^2 \vec{P}(t)}{\partial t^2} \quad (3.2)$$

darstellen lässt, wenn $\vec{E}(t)$ die elektrische Feldstärke, $\vec{P}(t)$ die makroskopische Polarisation (Dipolmoment pro Volumen), n der Brechungsindex des Materials und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist. Als Analogon zum getriebenen harmonischen Oszillator wirkt hier eine beschleunigte Polarisation als Quelle für neue Komponenten des elektrischen Feldes. Für den Fall kleiner Feldstärken (lineare Optik) hängt die Polarisation linear von der eingestrahnten Feldstärke ab

$$\vec{P}(t) = \chi^{(1)} \vec{E}(t) = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}(t), \quad (3.3)$$

wenn $\chi^{(1)}$ die lineare Suszeptibilität und ϵ der dielektrische Tensor des Materials sind. Gleichung 3.3 stellt einen Spezialfall einer allgemeineren Materialgleichung dar, die sich für nicht zu große Feldstärken als Potenzreihe ansetzen lässt:

$$\vec{P}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \vec{P}^{(n)}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} \chi^{(n)} \vec{E}^n(t) \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung sind die $\chi^{(n)}$ im Allgemeinen Tensoren der Stufe $(n+1)$ und heißen nichtlineare Suszeptibilitäten n -ter Ordnung. Sie beschreiben, wie sich das Material unter Einwirkung eines elektrischen Feldes verhält. Hierbei werden allerdings noch keine Dispersions- und Dissipationseffekte berücksichtigt, da die Reaktion des Materials als instantan angenommen wird. Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn die beteiligten Wellenlängen im Transparenzbereich der verwendeten nichtlinearen Materialien liegen.

Hiermit lassen sich die Prozesse der Summen- und Differenzfrequenzerzeugung sowie der Frequenzverdopplung in Dipolnäherung anschaulich beschreiben. Das auf ein nichtlineares optisches Medium mit $\chi^{(2)} \neq 0$ einfallende Lichtfeld bestehe aus zwei im Allgemeinen verschiedenen Frequenzkomponenten ω_1 und ω_2 :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \vec{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (3.5)$$

⁸Englisch: second-harmonic generation

⁹Englisch: sum-frequency generation

¹⁰Englisch: difference-frequency generation

¹¹Englisch: optical-parametric amplification

Die Polarisation zweiter Ordnung ergibt sich folglich zu

$$\begin{aligned}
\vec{P}^{(2)}(t) &= \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) \\
&= \chi^{(2)} [\vec{E}_1^2(t) e^{-2i\omega_1 t} \Rightarrow 2\omega_1 \text{ (SHG)} \\
&\quad + \vec{E}_2^2(t) e^{-2i\omega_2 t} \Rightarrow 2\omega_2 \text{ (SHG)} \\
&\quad + 2\vec{E}_1 \vec{E}_2(t) e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \Rightarrow \omega_1 + \omega_2 \text{ (SFG)} \\
&\quad + 2\vec{E}_1 \vec{E}_2^*(t) e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c.] \Rightarrow \omega_1 - \omega_2 \text{ (DFG)} \\
&\quad + 2\chi^{(2)} [\vec{E}_1 \vec{E}_1^* + \vec{E}_2 \vec{E}_2^*] \Rightarrow \omega_{1,2} - \omega_{1,2} \text{ (OR)} \quad (3.6)
\end{aligned}$$

Die auftretenden Terme sind nach den jeweils beinhalteten Summen der beiden Frequenzkomponenten geordnet und mit den assoziierten physikalischen Prozessen bezeichnet. Fällt nur ein Lichtstrahl auf den Kristall, so verschwinden die Terme zwei, drei und vier. Übrig bleiben nur die Terme der Frequenzverdopplung und der so genannten optischen Gleichrichtung (OR¹²). Da Letzterer konstant ist, führt er nicht zur Abstrahlung elektromagnetischer Wellen, sondern erzeugt im Kristall lediglich ein konstantes elektrisches Feld. Im Allgemeinen Fall sind zunächst alle aufgeführten Kombinationen möglich. Von beiden eingestrahnten Frequenzen werden neben den ursprünglichen auch die jeweils doppelte Frequenz der einzelnen, sowie die Summen- und die Differenzfrequenz beider Frequenzen emittiert. Im Falle der DFG fordert die Energieerhaltung $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, dass neben der Vernichtung eines Photons der höheren Frequenz ω_1 und der Emission eines Photons der Differenzfrequenz ω_3 auch ein Photon der niedrigeren der beiden eingestrahnten Frequenzen ω_2 emittiert wird. Dies bedeutet aber, dass das niederfrequente Lichtfeld beim Prozess der DFG durch stimulierte Emission verstärkt wird. Diesen Prozess nennt man optisch-parametrische Verstärkung (OPA). Anwendung findet er bei der Erzeugung von über weiten Bereichen durchstimmbarem Laserlicht (siehe Kapitel 3.2). Die verschiedenen nichtlinearen Prozesse sind bis auf die optische Gleichrichtung zusammenfassend in Abbildung 3.3 dargestellt.

Eine simple Abschätzung der Größenordnung beruht auf der Annahme, dass die nichtlinearen Beiträge zur Polarisation vergleichbar mit der linearen Polarisation werden, wenn die Feldstärke vergleichbar mit der atomaren Feldstärke

$$|\vec{E}_{\text{atom}}| = \frac{\hbar^2}{m_0 e a_0^3} \quad (3.7)$$

ist. Das heißt, für die nichtlineare Suszeptibilität n -ter Ordnung gilt $|\chi^{(n)}| \propto 1/|\vec{E}^n|$.

Nach Gleichung 3.6 gibt es im Allgemeinen vier nichtverschwindende Beiträge zur nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung. Typischerweise ist aber zusätzlich zur fundamentalen Frequenz nur eine weitere dieser Frequenzen nennenswert im Spektrum der emittierten Strahlung enthalten. Der Grund hierfür liegt darin, dass in obigen Gleichungen nur die Energieerhaltung, nicht aber die Impulserhaltung berücksichtigt ist. Die Effizienz des jeweiligen Prozesses hängt natürlich stark von der Erfüllung der Impulserhaltung ab und lässt sich bei kollinearer Einstrahlung formulieren als

$$I_3 = I_3^{(\max)} \frac{\sin(\Delta k L / 2)}{(\Delta k L / 2)^2}, \quad (3.8)$$

¹²Englisch: optical rectification

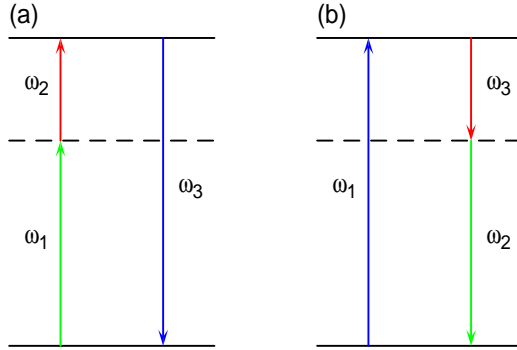


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Prozesse Summenfrequenzzerzeugung (a) und Differenzfrequenzzerzeugung (b) im Energieleveldiagramm. Schema (a) gilt darüber hinaus auch für die Frequenzverdopplung ($\omega_1 = \omega_2$) und (b) beinhaltet neben der DFG zugleich den Prozess der optisch-parametrischen Verstärkung.

$$\Delta k = k_1 - k_2 - k_3. \quad (3.9)$$

Dabei ist I_3 die Intensität des Feldes der Frequenz ω_3 , L die Länge des Interaktionsvolumens und die k_i sind die Kreiswellenzahlen der jeweiligen Frequenzen. Die Phasenanpassung $\Delta k = 0$ ist für isotrope nichtlineare Kristalle, die im Frequenzbereich aller drei Frequenzen ja möglichst keine Dissipation aufweisen sollten, oft nicht zu erreichen [226], da der Brechungsindex $n(\omega)$ dieser Materialien in den meisten Fällen normale Dispersion aufweist. Um trotzdem Phasenanpassung zu erreichen, werden typischerweise doppelbrechende Kristalle verwendet. Hierbei wählt man für die höchste der drei Frequenzen ω_1 die Polarisationsrichtung so, dass sie mit der Kristallrichtung des niedrigeren der beiden Brechungsindizes zusammenfällt. Für die Polarisationsrichtungen der beiden niedrigeren Frequenzen bleiben die Möglichkeiten paralleler Polarisation (Typ-I Phasenanpassung) bzw. orthogonaler Polarisation (Typ-II Phasenanpassung), wobei mindestens eine (Typ-II) oder beide (Typ-I) orthogonal zu der von ω_1 ist. Weitergehende Informationen zu nichtlinearer Optik und deren Anwendungen, insbesondere auch Anwendungen in der Lasertechnik, finden sich in [56, 226, 227].

3.4 Präparation und Charakterisierung der Si(111) 7×7 Oberfläche

Die verwendeten Silizium Wafer (Virginia Semiconductor) sind mit einer Genauigkeit von $\pm 0.25^\circ$ in [111] Richtung orientiert, mit Bohr p-dotiert und haben einen spezifischen Widerstand von 5.2 bis 5.8 Ωcm . Aus den 3 Zoll Wafern werden Proben in der Größe von etwa $6 \times 35 \text{ mm}^2$ (Dicke 550 μm) geschnitten. Das Konzept des Probenhalters entspricht im Wesentlichen dem in [228] entwickelten und erlaubt es, die Probe mit flüssigem Stickstoff auf 80 K abzukühlen. Geändert wurde die Halterung der Probe. Diese wird

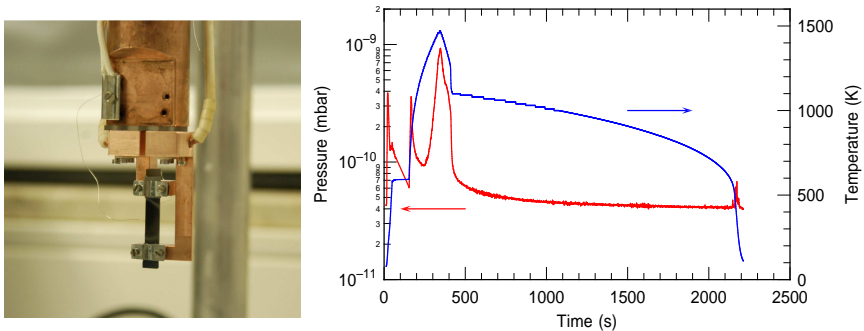


Abbildung 3.4: Links: Bild der Si(111) 7×7 Probe mittels Tantalstreifen und Titanschrauben an den Kupferbacken des Probenhalters montiert. Das Thermoelement ist auf der Rückseite mittels hochtemperaturbeständigem Keramikkleber (T-E-Klebertechnik, Ultra Temp 516) befestigt. Oberhalb der Probe ist die Saphirscheibe und das Ende des Kühlfingers zu erkennen. Ein separates Thermoelement ist zur Temperaturkontrolle an den Kühlfinger geklemmt. Rechts: Druck- und Temperaturverlauf eines typischen Präparationszyklus.

nun mittels Tantalstreifen und je einem Distanzstück aus Silizium auf Vorder- und Rückseite der Probe und zwei Titanschrauben auf beiden Seiten an die Kupferschenkel am unteren Ende des Probenhalters geklemmt, wie in Abbildung 3.4 links dargestellt. Die Kupferschenkel sind durch eine Saphirscheibe thermisch an den Kühlfinger des Kryostaten gekoppelt, elektrisch aber von diesem und untereinander isoliert. Die Temperatur der Probe kann über ein an der Rückseite befestigtes Thermoelement (Typ K) und für hohe Temperaturen auch mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass das Thermoelement keinen direkten Kontakt zur Probe hat, da schon kleinste Verunreinigungen durch Nickel ($\approx 5\%$ einer Monolage) die 7×7 Rekonstruktion der Si(111) Oberfläche verhindern. Ein zusätzliches Thermoelement ist zur Temperaturkontrolle am Kühlfinger des Kryostaten befestigt.

3.4.1 Präparation der Si(111) 7×7 Oberfläche

Die Proben werden durch Heizen direkt über ihren Ohmschen Widerstand präpariert. Die Entfernung der nativen Oxidschicht wurde anhand der Prozedur in [228] durchgeführt. Dazu werden zunächst Probe und Probenhalter mehrere Stunden bei einer Temperatur von etwa 700 K ausgegast. Anschließend wird die Probe eingekühlt und die Probentemperatur auf 900 K erhöht. Nach etwa einer weiteren Stunde tempern bei dieser Temperatur wird die Oxidschicht durch wiederholte Heizzyklen mit steigender Endtemperatur bis zu 1300 K gefolgt von langsamem Abkühlen ($dT/dt \lesssim 1.5$ K/s) entfernt.

Zur Präparation einer Si(111) Oberfläche mit möglichst großen einkristallinen Bereichen der 7×7 Rekonstruktion wurde die Prozedur in [77, 78, 119] adaptiert. Dafür wurde die Probe bei gekühltem Probenhalter aus Eigenleitung bei 600 K schnell (180 s) auf 1500 K erwärmt, um Kohlenstoff aus der Oberflächenregion zu entfernen. Nach

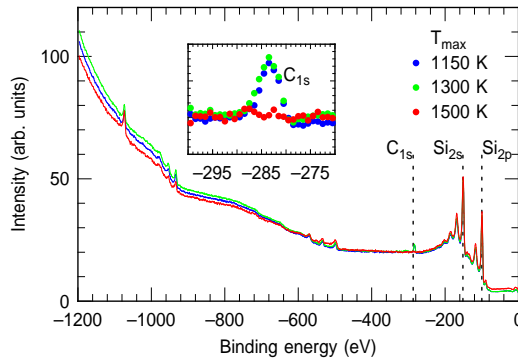


Abbildung 3.5: XPS Spektren von Si(111) 7×7 für verschiedene Endtemperaturen der Präparation. Das Inset zeigt eine Ausschnittsvergrößerung der Region um das C_{1s} Maximum. Für zu niedrige Endtemperaturen bleibt eine Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff. Erst bei ausreichender Präparationstemperatur verschwindet die Kontamination aus der Oberflächenregion.

kurzer Zeit wurde die Probe innerhalb von einer Minute auf 1300 K abgekühlt. Zur Vermeidung der Anhäufung von Stufen folgte eine schnelle Abkühlung (≈ 3 s) auf 1100 K. Abschließend wurde die Temperatur innerhalb einer halben Stunde auf 80 K reduziert. Druck- und Temperaturverlauf eines typischen Präparationszyklus sind in Abbildung 3.4 rechts dargestellt. Mit XPS wird die präparierte Oberfläche auf Verunreinigungen untersucht. Wie in Abbildung 3.5 zu sehen, ist das Heizen der Probe bis 1500 K essentiell, da für zu niedrige Endtemperaturen eine Verunreinigung der Oberfläche durch Kohlenstoff zu erkennen ist. Die Qualität der 7×7 Rekonstruktion kann darüber hinaus durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) überprüft werden (siehe Abschnitt 3.4.4).

3.4.2 Wasserstoffadsorption

Zur Absättigung der *dangling bonds* der Si(111) 7×7 Oberfläche wurde diese mit Wasserstoff bedeckt. Die Präparationstemperatur bestimmt maßgeblich die Struktur der hydrierten Si(111) 7×7 Oberfläche (siehe Abschnitt 2.2.4). Bei nennenswerter Ausbildung von höherwertigen Hydriden ist eine grundlegende Veränderung der elektronischen Struktur der Si(111) 7×7 Oberfläche zu erwarten. Um daher eine möglichst homogene, monohydrierte Oberfläche zu erhalten, wurde die Probe bei einer Temperatur von 600 K eine Stunde lang einem H₂-Partialdruck von 3×10^{-6} mbar ausgesetzt. Die Spaltung des molekularen Wasserstoffs zu atomarem erfolgte durch die in der UHV Kammer vorhandenen Filamente von Druckmessröhre und Massenspektrometer. Die erfolgreiche Bedeckung durch Wasserstoff wurde neben den LEED und UPS Messungen auch durch Aufnahme von Thermodesorptionsspektren (ähnlich wie in Abbildung 2.9) gesichert.

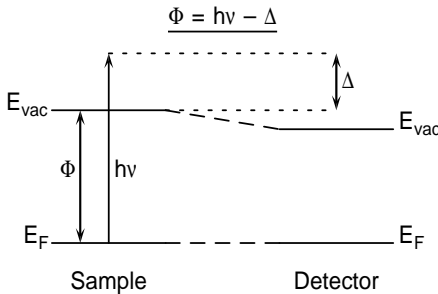


Abbildung 3.6: Schema zur Bestimmung der Austrittsarbeit Φ aus einem Photoemissionsspektrum. Aus der Differenz der höher- und niederenergetischen Abschnidekante Δ des von Photonen der Energie $h\nu > \Phi$ erzeugten Spektrums lässt sich die Austrittsarbeit bestimmen.

3.4.3 Austrittsarbeit und Energiereferenzpunkt

Die Austrittsarbeit einer Festkörperoberfläche lässt sich unter den Voraussetzungen, dass die Energie der Photonen größer als die Austrittsarbeit der Probe und diese wiederum größer als die Austrittsarbeit des verwendeten Elektronenenergieanalysators ist, aus einem einfachen Photoemissionsspektrum nach dem in Abbildung 3.6 gezeigten Schema bestimmen. Die zweite Voraussetzung lässt sich umgehen, indem bei zu kleiner Austrittsarbeit der Probe eine Abzugsspannung zwischen Probe und Analysator angelegt wird. Hierzu werden aus dem Spektrum sowohl die nieder- als auch die hochenergetische Abschnidekante bestimmt. Solche Spektren sind in Abbildung 3.7 zu sehen. Die Energieachse ist in beiden Abbildungen noch in Pixelwerten skaliert, wie sie direkt aus den Bildern der CCD Kamera gewonnen werden. Aus der so erhaltenen Differenz von hoch- und niederenergetischer Abschnidekante zusammen mit der verwendeten Abfragephotonenenergie entsprechend einer Wellenlänge von 252 nm ergibt sich die Austrittsarbeit der Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K zu 4.49 bzw. 4.47 eV. Beide Werte liegen deutlich unter dem aus der Literatur bekannten Wert für Raumtemperatur von 4.60 eV [165], der nur schwach von der Temperatur abhängt. Eine mögliche Erklärung für die auf diese Weise zu gering bestimmte Austrittsarbeit ist die Anregung der Probe auch bei Beleuchtung nur mit dem UV Laserstrahl und die Besetzung von Zuständen knapp oberhalb des Fermi-niveaus. Darauf deuten mehrere Tatsachen hin. Zum einen ist die bestimmte Austrittsarbeit bei zusätzlicher Beleuchtung der Probe durch den IR Laserstrahl noch etwas geringer (vgl. Abbildung 3.7), da die Probe hier noch stärker angeregt wird. Zum anderen ist aus den beiden in Abbildung 3.7 gezeigten Spektren auch der Einfluss der Oberflächen Photospannung in einer Energieverschiebung von etwa 30 Pixeln zu erkennen. Dies entspricht einer Verschiebung des Spektrums bzw. der niederenergetischen Kante von etwa 100 meV. Diese Verschiebung ist jedoch deutlich geringer als aus der Literatur bekannte Werte [37, 39]. Diese Tatsache ließe sich ebenfalls durch eine Anregung der Probe durch den UV Strahl erklären.

Für die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit ist diese Tatsache jedoch ohne Belang, da als Referenz immer Spektren, die bei negativer Zeitverzögerung gemessen wurden (d. h. Abfrage- vor Anregelaserpuls), Verwendung finden. Da Probe und Spektrometer das selbe Referenzpotential besitzen, ändern an das Fermi-niveau gebundene Zustände ihre Lage im Spektrum nicht, selbst wenn sich die Austrittsarbeit der Probe ändert. Nichtsdestotrotz lässt sich die Lage der in den Spektren vorhandenen Zustände im

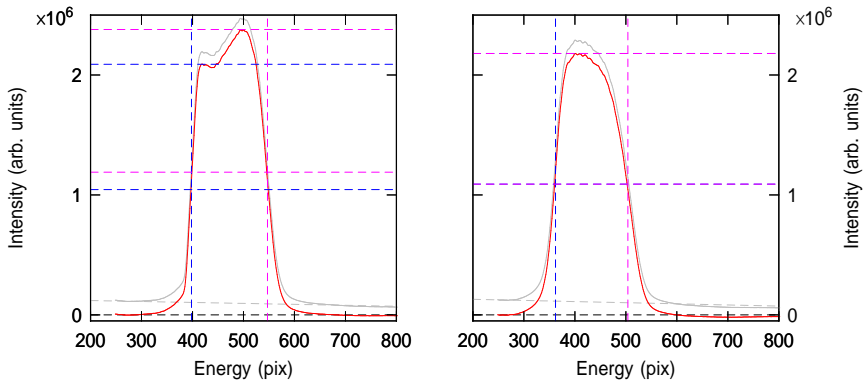


Abbildung 3.7: 2PPE Spektren in normaler Emission der sauberen Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K beleuchtet mit Anrege- und Abfragelaserpuls bei negativen Verzögerungszeiten zwischen IR und UV Laserpuls (links) bzw. nur mit Abfragelaserpuls (rechts). Grau gezeichnet sind die rohen Spektren. Die roten Spektren zeigen diese nach Abzug eines linearen Untergrunds. Blau- bzw. cyan-gestrichelt sind die 50 %-Marken dargestellt, die zur Bestimmung der Kanten herangezogen wurden.

Einklang mit dem Literaturwert der Austrittsarbeit von 4.60 eV beschreiben. Die Ionisierungsenergie der Si(111) 7×7 Oberfläche ergibt sich mit diesem Wert und der Position des Ferminiveaus von 0.65 eV relativ zum Valenzbandmaximum zu $\chi = 5.25$ eV. Da eine Verschiebung der Abschneidekante in keiner Messung nachgewiesen werden konnte, wird in allen 2PPE Spektren die Energieachse relativ zum Vakuumniveau der Probe skaliert, die die natürliche Referenz für Photoelektronen darstellt.

3.4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen

Typische Bilder von an der Si(111) 7×7 Oberfläche gebeugten niederenergetischen Elektronen sind in Abbildung 3.8 zu sehen. Die linke Abbildung zeigt ein Beugungsbild der sauberen Si(111) Oberfläche bei einer kinetischen Energie der Elektronen von 120.3 eV. Deutlich zu erkennen sind neben den helleren Beugungsreflexen der 1×1 Oberflächeneinheit zellen die etwas schwächeren Reflexe der 7×7 Rekonstruktion. Zur Orientierung ist die aus den Reflexen der ersten Beugungsordnung konstruierte 1×1 -Oberflächenbrillouinzone eingezeichnet. Zusätzlich wurde die Oberflächenbrillouinzone der 7×7 Einheitszelle um einen Beugungsreflex der ersten Ordnung konstruiert. Die rechte Abbildung zeigt ein Beugungsbild der mit atomaren Wasserstoff abgesättigten Si(111) 7×7 Oberfläche. In dieser Abbildung sind ebenfalls eine 1×1 sowie eine 7×7 Oberflächenbrillouinzone skizziert. Im Vergleich zur sauberen Oberfläche fällt auf, dass die Beugungsreflexe der 7×7 Rekonstruktion deutlich unterdrückt sind bis auf diese, die auf den direkten Verbindungslinien der 1×1 Reflexe zu ihren jeweiligen nächsten Nachbarn liegen. Dieses Verhalten wurde schon in früheren LEED-Untersuchungen festgestellt [90, 229, 230]. Offensichtlich wird die 7×7 Rekonstruktion der Oberfläche durch

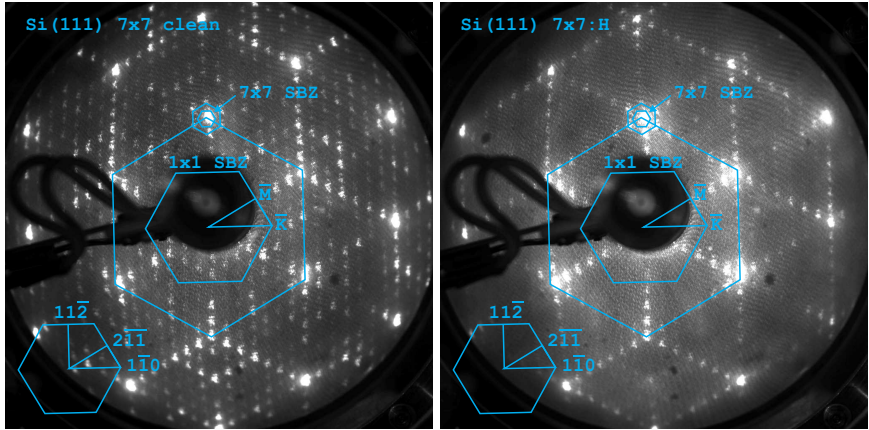


Abbildung 3.8: LEED Bilder der sauberen (links) und der mit Wasserstoff bedeckten (rechts) Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K Probertemperatur und 120.3 eV kinetischer Energie der Elektronen. Eingezeichnet sind außerdem die aus der ersten Beugungsordnung konstruierte 1×1 Oberflächenbrillouinzone, sowie für den (0,1)-Beugungsreflex eine 7×7 Brillouinzone.

Wasserstoffadsorption nicht beeinflusst. Allerdings wird die Intensität der gebeugten Elektronen signifikant verändert.

3.4.5 Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie

Wie in Abschnitt 2.2 dargestellt, wurden in den letzten 30 Jahren zahlreiche Photoemissionsexperimente an Si(111) 7×7 durchgeführt, die maßgeblich zur Aufklärung der elektronischen Struktur dieser Oberfläche beigetragen haben. Kommt Strahlung aus dem ultravioletten (UV) Teil des elektromagnetischen Spektrums zum Einsatz, so spricht man auch von Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie. Ultraviolette Strahlung wird entweder durch Gasentladungslampen (Helium, Neon etc.) oder durch ein Synchrotron bereitgestellt. Je nach verwendeter Strahlungsquelle unterscheiden sich nicht nur die zur Verfügung stehenden Photonenenergien, sondern auch andere charakteristische Eigenschaften (insbesondere Brillanz). Bei Gasentladungslampen beschränken sich die zur Verfügung stehenden Wellenlängen auf wenige diskrete Werte, während Synchrotronstrahlung mehr oder weniger kontinuierlich durchstimmbar ist. Trotz der Vorteile von Synchrotronstrahlung bieten sich Gasentladungslampen zur Überprüfung und Charakterisierung von Festkörperoberflächen an, da sie vergleichsweise platzsparend und kostengünstig in Anschaffung und Unterhaltung sind. Die hier mit Helium betriebene Gasentladungslampe stellt unpolarisierte He-I (21.2 eV) und He-II Strahlung (40.8 eV) zur Verfügung. Das Verhältnis der beiden Anteile lässt sich über den Helium-Partialdruck einstellen. Im Bereich von 0.9 bis 1.0×10^{-8} mbar entfällt ein nennenswerter Anteil der Strahlung auf die He-II Linie. Bei 3.0×10^{-8} mbar schließlich erhält man nahezu ausschließlich He-I Emission. Zweidimensionale $E(k_{||})$ Spektren

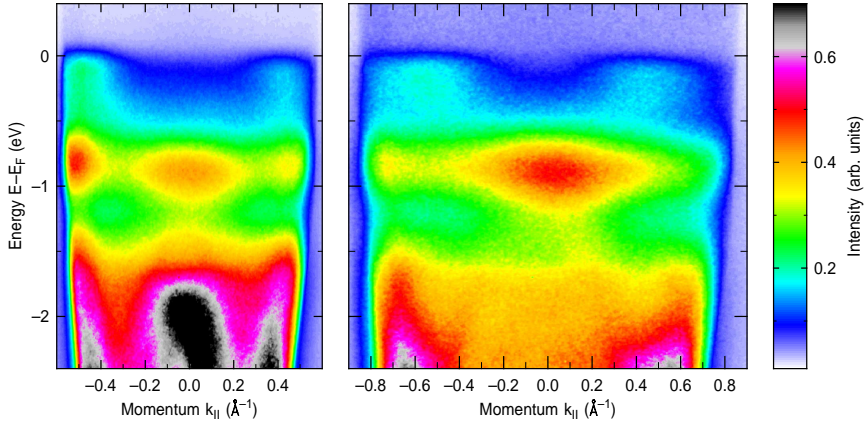


Abbildung 3.9: UPS der sauberen Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K mit unpolarisierter He-I (links) und He-II Strahlung (rechts). Durch die höhere kinetische Energie der photoemittierten Elektronen ist der zugängliche Parallelimpulsbereich mit He-II deutlich größer.

im Bereich von Elektronen in der Nähe der Fermi Energie mit He-I photoemittiert (links) und mit He-II photoemittiert (rechts) sind in Abbildung 3.9 zu sehen. In den gezeigten Spektren ist die Intensität als Funktion der Energie und des Parallelimpulses farblich kodiert. Die in beiden Spektren deutlich sichtbare Kante bei hohen Energien wurde der Photoemission direkt vom Fermi-niveau zugeordnet und die Energieskala entsprechend ausgerichtet. Durch die höhere kinetische Energie der Elektronen ist der zugängliche Parallelimpulsbereich mit He-II deutlich größer. Die zweidimensionalen Spektren enthalten eine Fülle von Informationen, die früher oftmals (zeit-)aufwändig in vielen Einzelmessungen zusammengetragen werden mussten. Deutlich zu erkennen sind die Maxima bei ungefähr $\pm 0.5 \text{ \AA}$, die auch schon in früheren Arbeiten gefunden wurden [119], während in normaler Emission kaum Zustandsdichte vorliegt. Da das direkte Ableasen von Extremstellen und anderen interessanten Punkten aus solchen Spektren oftmals schwer fällt, sind in Abbildung 3.10 oben etwa 0.23 \AA breite Schnitte bei ausgewählten Parallelimpulsen dargestellt. Im unteren Teil sind die gleichen Spektren differenziert nach der Energie zu sehen. In dieser Darstellung wird das Fermi-niveau deutlich als Minimum des Spektrums bei 0.55 \AA sichtbar. Direkt unterhalb der Fermikante ist der teilweise besetzte *dangling bond* Zustand der Adatome (U_1/S_1) zu sehen. Etwa 0.9 eV unterhalb des Fermi-niveaus ist in normaler Emission ein weiteres Maximum zu erkennen, das sich im Spektrum bei 0.55 \AA bei etwa 0.85 eV wiederfindet. Dieses Maximum lässt sich dem nur schwach dispergierenden Restatomband S_2 zuordnen.

Wasserstoffadsorption bei erhöhten Temperaturen von etwa 600 K, wo Monohydride den einzig stabilen Adsorptionszustand darstellen, sättigt die *dangling bonds* der Oberflächenatome, erhält jedoch die 7×7 Rekonstruktion [90, 118, 188, 190, 196, 199, 205]. Spektren der wasserstoffbedeckten Si(111) 7×7 Oberfläche enthalten demzufolge vor

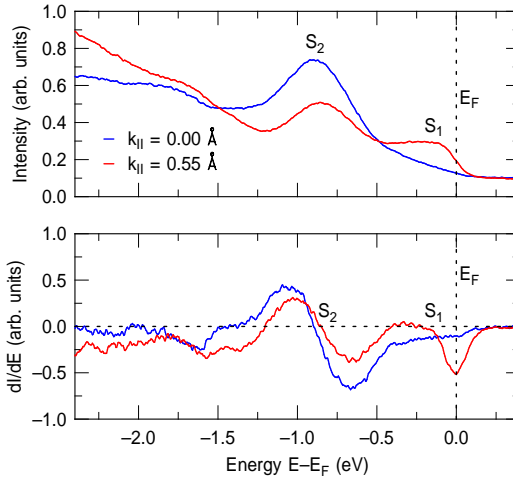


Abbildung 3.10: Oben: He-II Photoelektronenspektren der Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K Probentemperatur und verschiedenen Parallelimpulsen. Bei 0.55 \AA ist durch die hohe Zustandsdichte des U_1/S_1 Bands das Fermi-niveau deutlich zu erkennen, während in normaler Emission kaum Zustandsdichte am Fermi-niveau vorliegt. Unten: Die im oberen Teil dargestellten Spektren differenziert nach der Energie. In dieser Darstellung wird das Fermi-niveau deutlich als Minimum sichtbar.

allem Photoelektronen aus Volumenzuständen. In Abbildung 3.11 ist links ein He-I Spektrum der Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K Probentemperatur mit Wasserstoffbedeckung gezeigt. Die Intensität am Fermi-niveau ist erwartungsgemäß deutlich reduziert, da dieses mitten in der Bandlücke der Volumenzustände liegt. Erst ab der Position des Valenzbandmaximums, 0.65 eV unterhalb der Fermi-energie, steigt die Intensität an. Im rechten Teil der Abbildung sind Schnitte bei $k_{\parallel} = 0$ und $k_{\parallel} = 0.51 \text{ \AA}$ eines Differenzspektrums aus dem UP Spektrum der sauberen und wasserstoffbedeckten Si(111) 7×7 Oberfläche zu sehen. Durch die Differenzbildung wird der Intensität der Photoemission aus dem Volumen gegenüber der aus den *dangling bond* Zuständen wirksam unterdrückt. So ist in normaler Emission noch deutlicher als in Abbildung 3.10 das Maximum des Restatombands S_2 zu erkennen. Das Spektrum bei $k_{\parallel} = 0.51 \text{ \AA}$ zeigt neben den Maxima des Adatombands U_1/S_1 und dem Restatomband S_1 ein weiteres deutliches Maximum etwa 1.7 eV unterhalb des Fermi-niveaus. Dieses Maximum stellt Photoemission aus dem Band der *back bonds* S_3 dar. Das Maximum dieses Zustands liegt erst bei deutlich größeren Parallelimpulsen am Rand der 1×1 Brillouinzone [119]. Damit konnten alle aus der Literatur bekannten besetzten Oberflächenzustände der 7×7 Rekonstruktion identifiziert werden.

In Abbildung 3.12 ist zur Übersicht ein aus He-I Einzelspektren bei verschiedenen Emissionswinkeln zusammengesetztes Panoramaspektrum der Si(111) 7×7 Oberfläche dargestellt. Aufgrund von Verzerrungen in der Winkel- bzw. Parallelimpulsrichtung ist

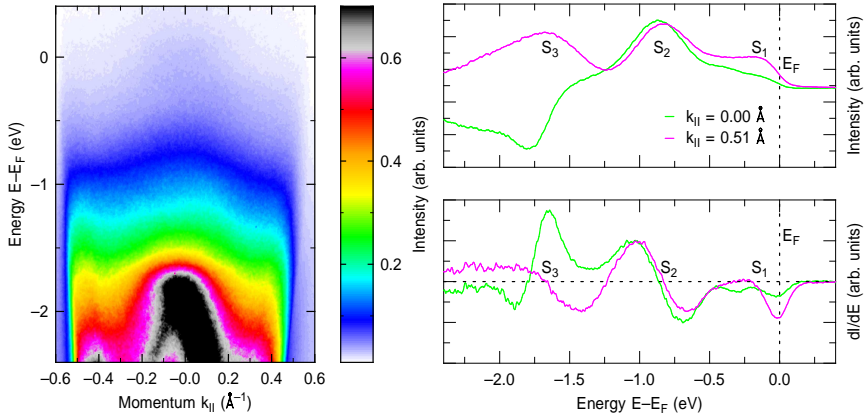


Abbildung 3.11: Links: He-I UPS der wasserstoffbedeckten Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K. Wasserstoffadsorption erhält die 7×7 Rekonstruktion, sättigt jedoch die *dangling bonds* der Oberflächenatome. Rechts: Etwa 0,16 Å breite Schnitte bei zwei verschiedenen Parallelimpulsen durch ein He-I Differenzspektrum von sauberer und wasserstoffbedeckter Si(111) 7×7 Oberfläche. Deutlich zu erkennen ist in normaler Emission das Restatomband S_2 und bei 0,51 Å das Adatomband U_1/S_1 sowie das Band der *back bonds* S_3 .

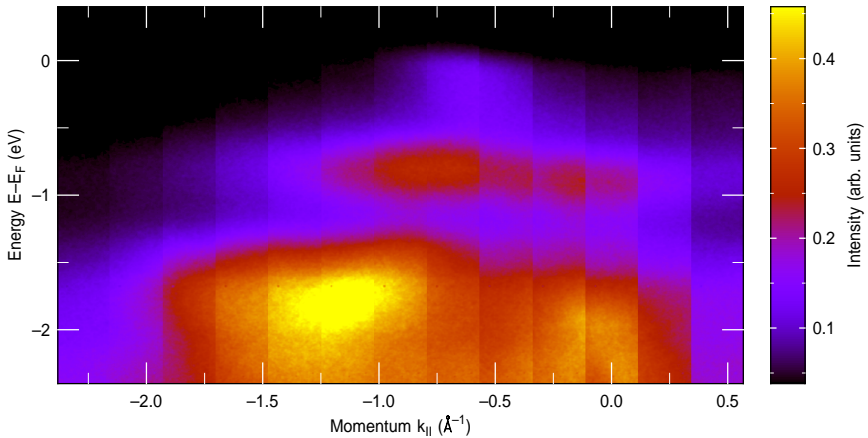


Abbildung 3.12: Aus He-I Einzelspektren bei verschiedenen Emissionswinkeln zusammengesetztes Übersichtsspektrum der Si(111) 7×7 Oberfläche. Die Dispersion der drei besetzten Oberflächenbänder S_1 , S_2 , S_3 ist deutlich zu erkennen. Auch wenn im Detail Verzerrungen zu erkennen sind und die Parallelimpulsskala nur eine Orientierung bieten soll, wird deutlich, dass für alle drei Bänder das Maximum der Photoemissionsintensität bei größeren Parallelimpulsen erreicht wird.

die Parallelimpulsachse als Orientierungshilfe anzusehen. Deutlich ist zu erkennen, dass für alle drei Oberflächenbänder S_1 , S_2 , S_3 das Maximum der Photoemissionsintensität für größere Parallelimpulse erreicht wird. Insbesondere der Adatomzustand S_1 weist scheinbar nur in einem kleinen Parallelimpulsbereich eine signifikante Zustandsdichte auf.

4 Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission von Si(111) 7×7

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur elektronischen Struktur und insbesondere der Dynamik der elektronischen Zustände der Si(111) 7×7 Oberfläche vorgestellt. Während mit konventioneller Photoemission nur Aussagen über die besetzten elektronischen Zustände an der Oberfläche eines Festkörpers möglich sind, liegt die Stärke der Zweiphotonen-Photoemission darin, die normalerweise unbesetzten Zustände anregen und photoemittieren zu können. Sind die Laserpulse zeitlich kurz und gegeneinander verzögerbar, so lässt sich darüber hinaus die Dynamik der Zustände unter Laseranregung untersuchen. Wie kurz die Laserpulse dafür sein müssen, hängt stark von der untersuchten Oberfläche bzw. von deren elektronischen Zuständen ab (siehe Abschnitt 2.1).

4.1 Vorbemerkungen

Bei allen hier gezeigten Spektren ist der Nullpunkt der Energieachse die Vakuumenergie der Probe, da dies die natürliche Referenz für Photoelektronen darstellt. Nur Elektronen, die eine Energie größer der Vakuumenergie besitzen, können die Probe verlassen und im Detektor nachgewiesen werden. In Abbildung 4.1 ist auf der linken Seite zunächst ein typisches zweidimensionales $E(k_{\parallel})$ Spektrum bei zeitlichem Überlapp der verwendeten Laserpulse mit Photonenenergien von $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.55$ eV und $\hbar\omega_{\text{probe}} = 4.92$ eV dargestellt. Die Intensität ist farblich kodiert. Absichtlich wurde mit der Benennung der beiden Laserpulse suggeriert, dass einer der beiden Laserpulse für die Anregung unbesetzter Zustände und der andere für deren Abfrage zuständig sei. Prinzipiell kann zunächst jeder der beiden Laserpulse sowohl zur Anregung unbesetzter Zustände wie auch zur Abfrage dienen. Wie sich allerdings zeigen wird, tragen bei den hier gemachten Experimenten hauptsächlich elektronische Zustände zum Photoemissionssignal bei, die nahe am Fermi-niveau liegen. In den zeitabhängigen Spektren erfolgt die Photoemission folglich durch den ultravioletten Laserpuls, da nur dieser eine ausreichende Photonenenergie besitzt, um Elektronen von der Nähe des Fermi-niveaus in einem Einphotonenprozess über die Vakuumenergie zu befördern. Zunächst soll der Fokus der Betrachtungen hier auf die Photoemission in Richtung der Oberflächennormalen gelegt werden. Wie sich in dem $E(k_{\parallel})$ Spektrum der Abbildung 4.1 schon andeutet, scheint die Photoemissionsintensität sehr auf einen engen Bereich um $k_{\parallel} = 0$ konzentriert zu sein. Warum dieses so ist, wird im vorletzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert. Der rechte Teil von Abbildung 4.1 zeigt Spektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen

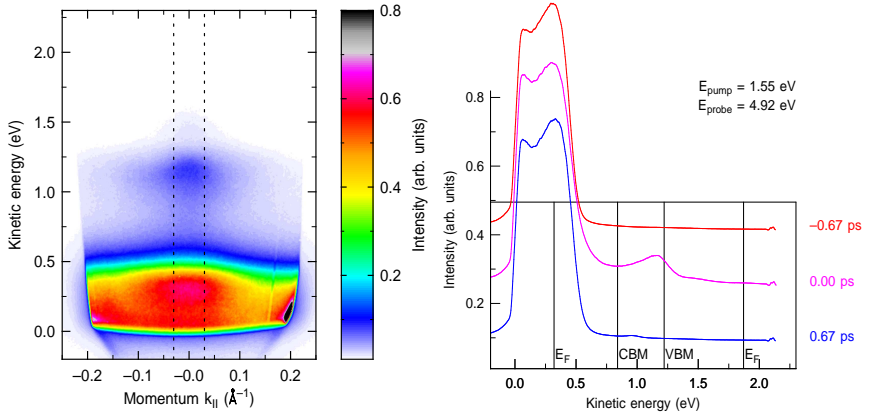


Abbildung 4.1: 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Probentemperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.55 eV und einer Abfragephotonenenergie von 4.92 eV. Links ist ein zweidimensionales $E(k_{||})$ Spektrum zu sehen, rechts sind Spektren in normaler Emission für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem infraroten und ultravioletten Laserpuls dargestellt. Die Intensität des Photoemissionssignals ist im zweidimensionalen Spektrum farblich kodiert. Die gepunkteten Linien markieren den Integrationsbereich in Impulsrichtung zur Gewinnung der Spektren in normaler Emission. Die Linien markieren die aus der Literatur bekannten Werte der Positionen von Fermi-niveau $E_F + \hbar\omega_{\text{probe}}$ bzw. $E_F + \hbar\omega_{\text{probe}} + \hbar\omega_{\text{pump}}$, Leitungsbandminimum $E_{\text{CBM}} + \hbar\omega_{\text{probe}}$ und Valenzbandmaximum $E_{\text{VBM}} + \hbar\omega_{\text{probe}} + \hbar\omega_{\text{pump}}$.

den beiden Laserpuls, die als Schnitte aus Spektren wie im linken Teil der Abbildung gewonnen wurden. Dazu wurde ein Bereich von etwa $\pm 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ in der Impulsrichtung um $k_{||} = 0$ integriert. Der Integrationsbereich in Impulsrichtung ist im $E(k_{||})$ Spektrum durch die gepunkteten Linien angedeutet. Auch die Diskussion der in beiden Spektren zu sehenden Merkmale soll sich zunächst auf die normale Emissionsrichtung konzentrieren, wenn sie auch uneingeschränkt für das impulsaufgelöste Spektrum gültig ist.

4.1.1 Typische Parameter

Zu Beginn dieses Kapitels sollen kurz sowohl die typischen Parameter des Experiments als auch der Auswertung angegeben werden. Wenn Daten unter anderen Bedingungen gewonnen wurden, wird dies an entsprechender Stelle explizit angegeben.

Eine wichtige Kenngröße ist die Fluenz. Diese gibt die in jedem Laserpuls enthaltene Energie pro Fläche an und ergibt sich für einen kreisrunden Laserspot zu

$$F = \frac{4\bar{P}}{f_{\text{rep}}\pi d^2}. \quad (4.1)$$

Dabei ist \bar{P} die mittlere Laserleistung, f_{rep} die Repetitionsrate des Lasers und d der Durchmesser des Laserstrahls auf der Probe (optimalerweise im Fokus). Die Repetitionsrate des verwendeten regenerativen Verstärkers wurde für die hier vorgestellten

Messungen zu 250 kHz gewählt. Die typische mittlere Leistung für die Messungen mit infrarotem Anregelaserpuls betrug etwa $\bar{P}_{\text{IR}} \approx 80$ mW und der Strahldurchmesser im Fokus wurde zu etwa $d_{\text{IR}} \approx 125$ μm bestimmt. Damit ergibt sich eine Fluenz für den IR Anregepuls von $F_{\text{IR}} \approx 2.5$ mJ/cm². Bei Anregung mit grünen Laserpulsen ergibt sich entsprechend ($\bar{P}_{\text{GR}} \approx 10$ mW, $d_{\text{GR}} \approx 170$ μm) $F_{\text{GR}} \approx 0.2$ mJ/cm². Die Fluenz des ultravioletten Abfragepulses lag stets mindestens eine Größenordnung darunter.

Die Photonenenergie des UV Abfragelaserpulses wurde, um den verfügbaren Dynamikbereich des 2D-Elektronendetektors optimal ausnutzen zu können, knapp unterhalb der Austrittsarbeit der Si(111) 7×7 Oberfläche von $\Phi = 4.60$ eV [158, 159] zu $h\nu_{\text{UV}} \approx 4.49 \pm 0.01$ eV gewählt. Die Photonenenergie des IR Anregelaserpulses war durch den optimalen Betriebszustand aller Komponenten des Lasersystems und insbesondere maximaler Fluenz im Wesentlichen auf $h\nu_{\text{IR}} \approx 1.55 \pm 0.01$ eV festgelegt. Bei Verwendung der Fundamentalen des optisch-parametrischen Verstärkers als Anregelaserpulse, war die Photonenenergie durch die Wahl der Abfragephotonenenergie festgelegt auf typischerweise $h\nu_{\text{GR}} \approx 2.22 \pm 0.01$ eV.

Die Polarisation wurde entsprechend größter Photoemissionseffizienz (siehe Abschnitt 4.2) typischerweise sowohl für den IR bzw. grünen Anregepuls als auch den UV Abfragepuls parallel zur Einfallsebene gewählt. Anrege- und Abfragelaserpulse wurden mit einem aluminiumbeschichteten sphärisch-konkaven Spiegel mit einer Brennweite von $f = 50$ cm kollinear unter einem Winkel von etwa 72° auf die Probe fokussiert. Die Oberflächennormale der Si(111) Probe war stets in Richtung Elektronenanalysator orientiert. Gemessen wurde bis auf wenige Ausnahmen stets bei mit flüssigem Stickstoff gekühlter Probe. Dabei wurde an der Probe eine Temperatur von $T_{\text{sample}} = 80$ K erreicht (gemessen mit einem Typ K Thermoelement auf der Rückseite der Si(111) Probe).

Die Kreuzkorrelation wurde anhand des Signals des direkten (nicht-resonanten) Zweiphotonen-Photoemission Signals des besetzten Teils des Adatombands S_1 bestimmt und beträgt sowohl von IR und UV wie auch von grünem und UV knapp 100 fs. Positive Verzögerungszeiten in den zeitabhängigen Spektren bedeuten stets, dass der infrarote oder grüne Anregelaserpuls vor dem ultravioletten Abfragelaserpuls die Probe erreicht.

4.2 Identifikation der Beiträge zum Photoemissionsspektrum

In diesem Abschnitt sollen zunächst typische Zweiphotonen-Photoemission Spektren in normaler Emission diskutiert und die verschiedenen Beiträge zu den Spektren identifiziert werden.

Zur Orientierung sind neben den Spektren in Abbildung 4.1 die aus den UPS Messungen (Abschnitt 3.4.5) oder der Literatur (insbesondere [63, 119, 158, 159, 165]) bekannten Positionen des Ferminiveaus und der Kanten von Valenz- und Leitungsband markiert. Das Spektrum bei negativer Verzögerungszeit, d. h. wenn der ultraviolette (Probe-) Laserpuls vor dem infraroten (Pump-) Laserpuls auf die Probe trifft, zeigt eine gewisse Struktur oberhalb der Vakuumkante. Da die Fermienergie der Si(111) 7×7 Oberfläche mitten in der Bandlücke, 0.65 eV oberhalb des Valenzbandmaximums, liegt,

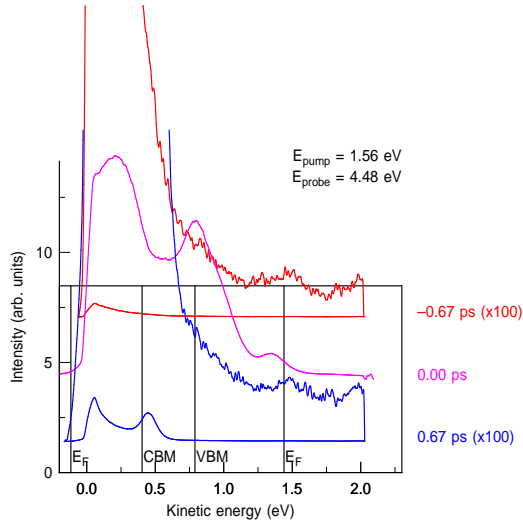


Abbildung 4.2: 2PPE Spektren in normaler Emission von Si(111) 7×7 bei 80 K Probentemperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.56 eV und einer im Vergleich zu Abbildung 4.1 reduzierten Abfragephotonenenergie von 4.48 eV für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem infraroten und ultravioletten Laserpuls. Zur Orientierung sind die Positionen von $E_F + \hbar\omega_{\text{probe}}$, $E_F + \hbar\omega_{\text{probe}} + \hbar\omega_{\text{pump}}$, $E_{\text{VBM}} + \hbar\omega_{\text{probe}} + \hbar\omega_{\text{pump}}$ sowie $E_{\text{CBM}} + \hbar\omega_{\text{probe}}$ markiert.

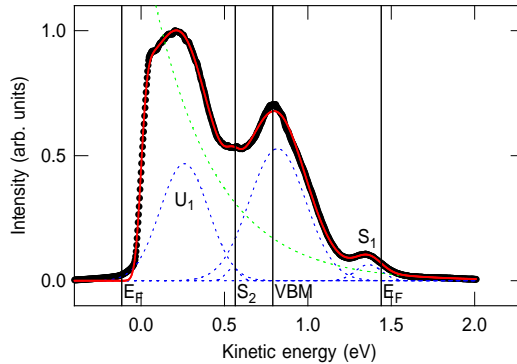


Abbildung 4.3: 2PPE Spektrum von Si(111) 7×7 in normaler Emission im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse aus Abbildung 4.2 und angepasste Modellfunktion. Neben einer Fermiverteilung und der Vakuumkante in Form einer Fehlerfunktion wurden vier verschiedene als gaußförmig angenommene Verteilungsfunktionen zur Anpassung an das 2PPE Spektrum berücksichtigt.

muss diese Struktur von einem Oberflächenzustand herrühren, d. h. vom besetzten Teil des Adatombands S_1 .

Bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse wird die Struktur des Spektrums etwas komplexer. Ein zusätzliches Merkmal im Bereich der erwarteten direkten Zweiphotonen-Photoemission der Valenzbandkante ist zu beobachten. Bei positiven Verzögerungszeiten sieht man stattdessen Photoemission von der Kante des Leitungsbands. Die Intensitätsvariation am oberen Ende der Spektren ist ein Artefakt von der Begrenzung des Detektors. Damit alle gezeigten 2PPE Spektren die gleiche Energieachse haben, werden diese hier nicht abgeschnitten. Die hier gezeigte Situation ist ähnlich der in älteren 2PPE Untersuchungen [37, 39, 40] und spiegelt etwa den momentanen Stand von zeitaufgelösten Untersuchungen mit Zweiphotonen-Photoemission an der Si(111) 7×7 Oberfläche wieder.

Offensichtlich werden die Spektren dominiert von direkter Photoemission durch den ultravioletten Laserstrahl, dessen Photonenenergie größer als die Austrittsarbeit der Oberfläche ist. Daher werden im Folgenden hauptsächlich Spektren bei verringerter Photonenenergie des ultravioletten Lasers diskutiert. Die Photonenenergie wurde dabei soweit reduziert, dass das transiente Photoemissionssignal bei einer Verzögerungszeit von etwa einer Pikosekunde größer als der Untergrund bei negativen Verzögerungszeiten ist. Entsprechende 2PPE Spektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen den beiden Laserpulsen sind in Abbildung 4.2 zu sehen. Die Photonenenergie des ultravioletten Laserpulses beträgt $\hbar\omega_{\text{probe}} = 4.48$ eV und liegt damit gut 100 meV unter der Austrittsarbeit. Als Folge davon ist bei negativen Verzögerungszeiten im wesentlichen nur der mit dem Abfragelaserpuls photoemittierte hochenergetische Ausläufer der Fermiverteilung zu sehen. Direkt oberhalb der markierten Position von $E_F + \hbar\omega_{\text{pump}}$ ist in der um den Faktor 100 vergrößerten Darstellung ein Maximum zu erkennen, das man im vergrößerten Spektrum bei positiven Verzögerungszeiten ebenfalls wiederfindet. Aufgrund der energetischen Position und der Unabhängigkeit von der Verzögerungszeit handelt es sich dabei um Photoemission vom unbesetzten Teil des Adatombands U_1 , der sowohl mit Photonen des ultravioletten Laserstrahls besetzt als auch abgefragt wurde. Beim Spektrum im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse fällt zunächst der enorme Intensitätskontrast zum Spektrum bei negativer Verzögerungszeit auf. Auf der niederenergetischen Seite wird das Spektrum durch die Vakuumkante begrenzt. Anschließend findet sich ein ausgeprägtes Maximum. Hierbei handelt es sich ebenfalls um Photoemission vom unbesetzten Teil des Adatombands U_1 , nun aber besetzt durch den infraroten Anregungslaserpuls. Nach einem Minimum folgt ein weiteres Maximum, dass sich wie im entsprechenden Spektrum von Abbildung 4.1 ebenfalls der direkten Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante zuordnen lässt. Darüber liegt ein drittes Maximum, welches aufgrund seiner energetischen Lage direkter Zweiphotonen-Photoemission mit infrarotem und ultraviolettem Laserpuls vom besetzten Teil des Adatombands S_1 zuzuordnen ist. In den übereinander angeordneten Spektren lässt sich eindrucksvoll die Lage des Ferminiveaus inmitten des besetzten und unbesetzten Teils des U_1/S_1 Adatombands erkennen. Das jeweilige Absinken der Photoemissionsintensität sowohl für negative bzw. positive Verzögerungszeiten als auch für zeitlichen Überlapp zum Ferminiveau hin lässt auf Grund der unterschiedlichen Anregungspfade allerdings nicht direkt auf die Form der Zustandsdichte am Ferminiveau schließen. Das Spektrum bei positiven Verzögerungszeiten weist neben dem schon erwähnten Maximum vor allem

eine im Vergleich zu negativen Verzögerungszeiten erhöhte Intensität direkt oberhalb der Vakuumkante auf als auch ein deutliches Maximum im Bereich der energetischen Position des Leitungsbandminimums.

Abbildung 4.3 zeigt das 2PPE Spektrum bei zeitlichem Überlapp aus Abbildung 4.2 zusammen mit einer angepassten Modellfunktion. Neben einer Fermiverteilung besteht diese aus der Vakuumkante in Form einer Fehlerfunktion, sowie vier verschiedene als gaußförmig angenommene Verteilungsfunktionen. Neben der Gesamtfunktion sind auch die einzelnen Bestandteile der Anpassungsfunktion in Abbildung 4.3 abgebildet. Die Breite der Fehlerfunktion ergibt sich zu knapp 70 meV, was gleichzeitig eine Obergrenze für die Energieauflösung im Experiment darstellt. Die Positionen von drei der gaußförmigen Verteilungen ergeben die schon vermuteten Positionen von U_1 , Valenzbandmaximum und S_1 . Die vierte Gaußfunktion wurde hinzugenommen, da sich der Bereich zwischen S_1 und Valenzbandkante mit drei Gaußverteilungen nicht zufriedenstellend anpassen ließ. Die Position dieser Gaußverteilung koinzidiert mit der Position der direkten Zweiphotonen-Photoemission aus dem Restatomband S_2 , dessen Position aus den UPS Messungen in Abschnitt 3.4.5 ($E_{S_2} - E_F \approx -0.88$ eV) und aus der Literatur [119, 132] bekannt ist.

4.2.1 Abhängigkeit von der Anregungsphotonenenergie

Aus dem Vergleich der Abbildungen 4.1 und 4.2 wird deutlich, dass sich die kinetische Energie aller beobachteten Maxima in den Photoemissionsspektren offensichtlich proportional zur Photonenenergie des ultravioletten Lasers ändert. Für den unbesetzten Teil des Adatombands U_1 ist dieses Aussage allerdings etwas schwierig zu überprüfen, da dieser Zustand direkt oberhalb der Vakuumkante photoemittiert wird und das eigentliche Maximum schwierig zu bestimmen ist. Für die Photoemissionsmaxima, die suggestiv mit dem Valenzbandmaximum und dem Leitungsbandminimum assoziiert wurden, ist eine Überprüfung hinsichtlich des Charakters der auslösenden Zustände in der Bandstruktur jedoch angebracht. Um zu überprüfen, ob es sich um besetzte oder unbesetzte Anfangszustände handelt, kann die Photonenenergie des infraroten Lasers variiert werden. Bei dem hier verwendeten regenerativen Verstärker mit nachgeschaltetem optisch-parametrischem Verstärker ist für eine ausreichende Effizienz des Gesamtsystems eine Variation der infraroten Wellenlänge leider nur in einem Bereich etwa ± 10 nm um 800 nm möglich. Durch den nachgeschalteten OPA ist allerdings eine Anregung mit einer gänzlich anderen Photonenenergie aus dem grünen Spektralbereich möglich. Die genaue Wellenlänge ist durch die Wahl der UV Photonenenergie allerdings festgelegt. Spektren mit verschiedenen Anregungsphotonenenergien bei nahezu konstanter Abfragephotonenenergie sind in Abbildung 4.4 dargestellt. In dieser Abbildung sind die vertikalen Abstände der Spektren proportional zur Photonenenergie des anregenden Laser skaliert. Die eingezeichneten Verbindungslinien zwischen den korrespondierenden Maxima der verschiedenen Spektren mit der Steigung stellen zunächst nur eine Orientierungshilfe dar. Insbesondere für das niederenergetischste der drei Maxima, welches nur bei Anregung mit 2.22 eV Photonen separiert zu beobachten ist, unterstellt die gezeigte Verbindungslinie, dass dieses Maximum einem besetzten Zustand in der Nähe des Fermi-niveaus zuzuordnen ist. Als unbesetzter Zustand müsste es allerdings bei Anregung mit infraroten Photonen ebenfalls bei einer kinetischen Energie von 1.2 eV

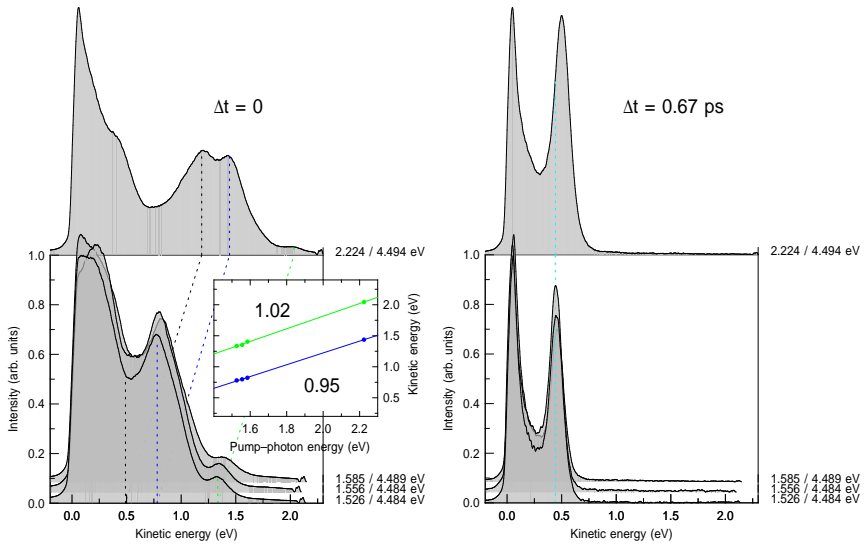


Abbildung 4.4: 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur für unterschiedliche Anregungsphotonenenergien bei nahezu konstanter Abfragephotonenenergie. Der vertikale Abstand der Spektren ist proportional zur Anregungsphotonenenergie skaliert. Im linken Teil sind Spektren bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse dargestellt. Das Inset zeigt die Abhängigkeit der beiden höherenergetischen Maxima von der Anregungsphotonenenergie. Für das Maximum, welches nur bei Anregung mit 2.22 eV separiert zu beobachten ist, wurde eine Verbindungs­linie mit der Steigung eins als Orientierung hinzugefügt. Im rechten Teil sind entsprechende Spektren bei einem Zeitversatz von 0.67 ps dargestellt. Das deutlich zu beobachtende Maximum schiebt offensichtlich nicht mit der Anregungsphotonenenergie im Bereich von 1.526 bis 1.585 eV, erscheint jedoch bei Anregung mit 2.22 eV Photonenenergie bei etwas höheren kinetischen Energien.

im Spektrum zu beobachten sein und würde damit relativ genau in das Minimum zwischen den beiden höherenergetischen Maxima fallen, was in den Spektren allerdings nicht zu beobachten ist. Ein weiterer Hinweis, dass es sich bei diesem Maximum um direkte Zweiphotonen-Photoemission aus dem besetzten Restatomzustand S_2 handelt, ist die Tatsache, dass die prognostizierte Position in den IR/UV Spektren mit der zusätzlich angenommenen Gaußverteilung in Abbildung 4.3 zusammenfällt. Auch die weiter unten noch zu diskutierten Zeitabhängigkeiten der beobachteten Maxima zeigen keine messbare Lebensdauer, was die hier erläuterte Vermutung erhärtet. Die beiden höherenergetischen Maxima, die in allen Spektren separiert beobachtbar sind, verschoben, wie im Inset zu sehen ist, direkt mit der Anregungsphotonenenergie und haben damit besetzte Anfangszustände als Ursache. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich dabei um direkte Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante (VBM) bzw. dem besetzten Teil des Adatombands S_1 handelt.

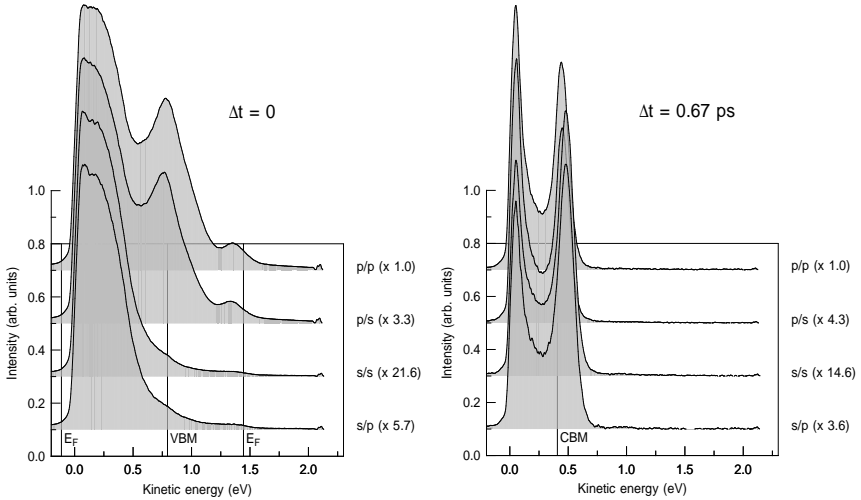


Abbildung 4.5: 2PPE Spektren von Si(111)7×7 bei 80 K Proben­temperatur für unterschiedliche Polarisationskombinationen der infraroten und ultravioletten Laserpulse nach Abzug eines Referenzspektrums bei negativen Verzögerungszeiten und Normierung auf den jeweiligen Maximalwert. Die jeweilige Kombination ist neben dem entsprechenden Spektrum in der Form IR/UV Polarisation angegeben. Daneben befindet sich noch der notwendige relative Skalierungsfaktor, um alle Spektren in ähnlicher Größe auftragen zu können. Die linken Spektren wurden bei zeitlichem Überlapp von IR und UV Laserpuls­en aufgenommen, die rechten bei einem Zeitversatz von etwa 0.67 ps. Die Skalierungsfaktoren sind nur für den jeweiligen Zeitversatz gültig.

4.2.2 Polarisationsabhängigkeit

Um weitere Informationen über die Natur der im Photoemissionsspektrum auftauchenden Zustände und deren Anregungspfade zu erfahren, ist es instruktiv, die Polarisationsabhängigkeit der Spektren zu betrachten. Alle bisher betrachteten Spektren wurden genauso wie alle kommenden, soweit nicht explizit angemerkt, sowohl mit bezüglich der Einfallsebene p-polarisierten infraroten als auch ultravioletten Laserpuls­en gewonnen, da diese Kombination, wie im Folgenden sichtbar, die höchste Photoemissionsintensität generiert. In Abbildung 4.5 sind nun im linken Teil Spektren im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse und im rechten Teil bei einer Verzögerungszeit von etwa 0.67 ps mit den angegebenen Polarisationskombinationen dargestellt. Ein Referenzspektrum bei negativen Verzögerungszeiten zwischen den Laserpuls­en, ansonsten aber identischen Bedingungen, wurde jeweils abgezogen, um den Einfluss der Anregung stärker herauszu­stellen. Zur besseren Sicht- und Vergleichbarkeit, wurde jedes Spektrum außerdem auf seinen Maximalwert normiert. Der relative Normierungsfaktor ist neben jedem Spektrum angegeben. Ist der infrarote Laserpuls parallel zur Einfallsebene polarisiert, so lassen sich bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse die Peaks des Valenzbandmaximums und des besetzten Teils des Adatombands S_1 im Photoemissionsspektrum beobachten,

während dies für s-polarisierte IR Laserpulse nicht möglich scheint. Die Polarisation des ultravioletten Laserpulses scheint dagegen nur Einfluss auf die Photoemissionsintensität zu haben. Offensichtlich funktioniert der nichtresonante Zweiphotonen-Photoemission Prozess, über welchen Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb der Fermienergie über das Vakuumniveau befördert werden, nur, wenn der anregende infrarote Laserpuls parallel zur Einfallsebene polarisiert ist. Für die Maxima im Spektrum, die dem unbesetzten Teil des Adatombands U_1 und dem Leitungsbandminimum zuzuordnen sind, gilt diese Beschränkung dagegen scheinbar nicht.

Diese Ergebnisse bestätigen zum Teil qualitativ ähnliche Experimente [39], in denen die Intensität der Photoemission aus dem Leitungsbandminimum im Wesentlichen von der Polarisation des UV Abfragelaserpulses abhängt. Die Intensität ist dort bei s-polarisiertem UV Laserpuls mindestens um einen Faktor 15 im Gegensatz zu p-polarisiertem UV Laserpuls unterdrückt. Die Intensität des Photoemissionssignals des Leitungsbandminimums ist hier sowohl für p- als auch für s-polarisierten IR Laserpuls für p-polarisierten UV Laserpuls etwa um den Faktor fünf größer als für s-polarisierten UV Laserpuls.

Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, dass für s-polarisierten IR Laserpuls bei einer Verzögerungszeit von 0.67 ps die Intensität der Photoemission aus dem Leitungsbandminimum diese aus dem Adatomband U_1 übersteigt, während für p-polarisierten IR Laserpuls umgekehrt die Emissionsintensität aus dem Adatomband die von Leitungsbandminimum übersteigt.

4.2.3 Adsorption von atomarem Wasserstoff

Durch die Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der Si(111) 7×7 Oberfläche, bleibt, wie in Abschnitt 3.4.4 gezeigt, die 7×7 Rekonstruktion erhalten. In den Photoemissionsmessungen mit He-I und He-II Strahlung in Abschnitt 3.4.5 zeigt sich, dass die Photoemission aus den besetzten besetzten Oberflächenbändern S_1 , S_2 und S_3 signifikant unterdrückt wird, während Photoemission aus den Volumen Zuständen nahezu unbeeinflusst bleibt. Abbildung 4.6 zeigt Zweiphotonen-Photoemissionsspektren in normaler Emission mit und ohne Wasserstoffbedeckung im direkten Vergleich. Der obere Teil der Abbildung zeigt Spektren im zeitlichen Überlapp von IR und UV Laserpuls, während im unteren Teil Spektren bei einem Zeitversatz von etwa 0.67 ps zu sehen sind. Bei allen Spektren wurde ein Referenzspektrum ohne Anregung durch den IR Puls, d. h. bei negativen Verzögerungszeiten, abgezogen und jedes Spektrum auf sein Maximum normiert. Bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse dominiert das Signal der direkten Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante, während die Emission sowohl aus dem unbesetzten als auch aus dem besetzten Teil des Adatombands deutlich unterdrückt ist. Das verbleibende kleine Maximum unterhalb des Signals des Valenzbandmaximums etwa an der Position des U_1 Bands auf der sauberen Oberfläche könnte auf eine nicht vollständige Bedeckung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff hindeuten. Bei einem Zeitversatz zwischen IR und UV Laserpuls von 0.67 ps, bei dem auf der sauberen Oberfläche Signale des niederenergetischen Teils des U_1 Bands und von der Kante des Leitungsbandes zu beobachten sind, ist auf der wasserstoffbedeckten Oberfläche kein nennenswertes pumpinduziertes Photoemissionssignal mehr zu beobachten. Diese Beobachtungen liefern weitere wichtige Hinweise für die Interpretation

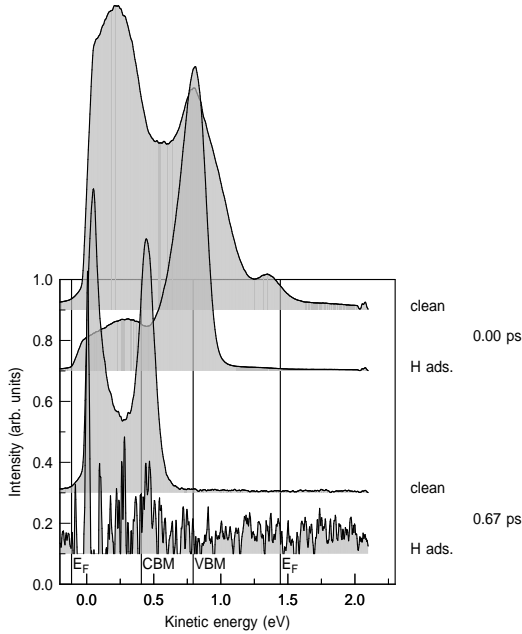


Abbildung 4.6: Direkter Vergleich von 2PPE Spektren der Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K Proben­temperatur mit und ohne Bedeckung durch atomaren Wasserstoff nach Abzug eines Referenzspektrums bei negativen Verzögerungszeiten und Normierung auf das jeweilige Maximum. Dargestellt ist jeweils ein Spektrum bei zeitlichem Überlapp und bei etwa 0.67 ps Verzögerungszeit zwischen IR und UV Laserpuls. Im zeitlichen Überlapp dominiert die direkte Zweiphotonen-Photoemission aus dem Valenzband. Bei größeren Verzögerungszeiten ist kein pumpinduziertes Photoemissionssignal zu beobachten.

der Zweiphotonen-Photoemission Spektren. Es ergeben sich sowohl Hinweise auf die Natur der beobachteten Maxima in den Photoemissionsspektren, d. h. ob deren Ursache in elektronischen Zuständen des Festkörpervolumens oder in Zuständen, die an der Oberfläche lokalisiert sind, zu suchen ist, als auch auf die Anregungspfade. Wasserstoffadsorption bei erhöhten Temperaturen führt zur Ausbildung von Monohydriden und damit zur Absättigung der *dangling bonds*, wie in Abschnitt 2.2.4 dargestellt. Entsprechend den UPS Messungen wird die direkte Zweiphotonen-Photoemission aus den besetzten Oberflächenzuständen deutlich unterdrückt. Auch der unbesetzte Teil der Adatomzustände U_1 kann offensichtlich nicht mehr besetzt werden bzw. verschwindet. Die direkte Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante bleibt dagegen nahezu unbeeinflusst, auch wenn die Form des Signals modifiziert erscheint. Das bei positiven Verzögerungszeiten kein Photoemissionssignal von der Position des Leitungsbandminimums beobachtet werden kann, deutet darauf hin, dass das Leitungsband aus den

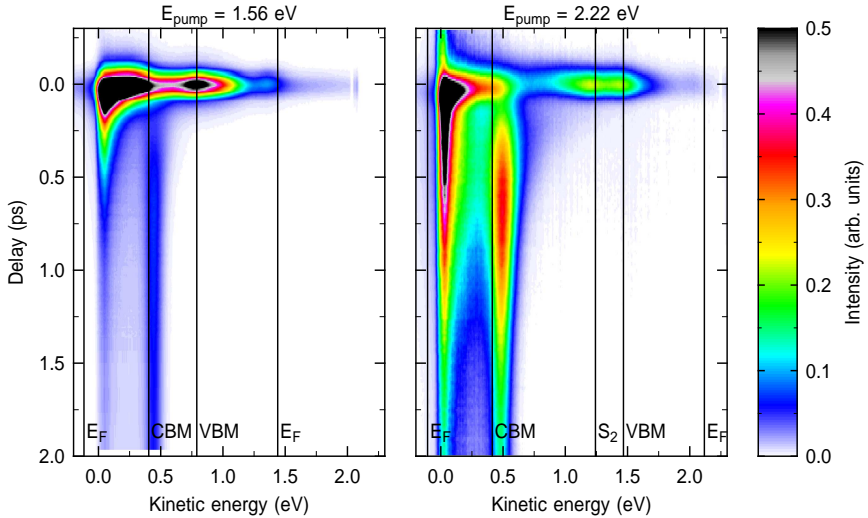


Abbildung 4.7: Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren in normaler Emission von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben temperatur mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Die Intensität ist farblich kodiert. Die Energie ist auf der Abszissenachse und die Verzögerungszeit auf der Ordinate aufgetragen. Für beide Abbildungen wurde jeweils ein Referenzspektrum bei negativen Verzögerungszeiten von den Daten subtrahiert. Links sind Spektren bei Anregung durch IR Laserpulse mit einer Photonenenergie von 1.56 eV und rechts bei Anregung durch grüne Laserpulse mit einer Photonenenergie von 2.22 eV dargestellt. Die UV Photonenenergie ist mit 4.48 eV links bzw. 4.49 eV rechts etwa konstant. Die FWHM der Kreuzkorrelation von IR und UV Laserpulsen bzw. GR- und UV Laserpulsen beträgt jeweils knapp 100 fs.

Oberflächenzuständen besetzt wird. Hierfür kommt aufgrund der energetischen Position insbesondere der unbesetzte Teil des Adatombands U_1 in Frage, dessen Zustandsdichte sich bis zur Energie des Leitungsbandminimums erstreckt [130].

4.3 Zeitabhängigkeit der Photoemission

Nachdem in Abschnitt 4.2 verschiedene typische Zweiphotonen-Photoemissionsspektren diskutiert wurden und die zugrunde liegenden Zustände bzw. Bänder weitgehend identifiziert wurden, soll in diesem Abschnitt der Fokus auf die Zeitabhängigkeit der Spektren gelegt werden. Da die absoluten Besetzungen der verschiedenen Merkmale in den Photoemissionsspektren teilweise von deutlich unterschiedlicher Intensität sind, werden zur Untersuchung der Elektronendynamik die Spektren in der Regel normiert. Um den in den Pump-Abfrage Spektren enthaltenen Dynamikumfang für die Darstellung möglichst effizient ausnutzen zu können, erfolgt die Normierung auf die Differenz zwischen den jeweiligen Maximal- und Minimalwerten. Der Nachteil dieser Normierung

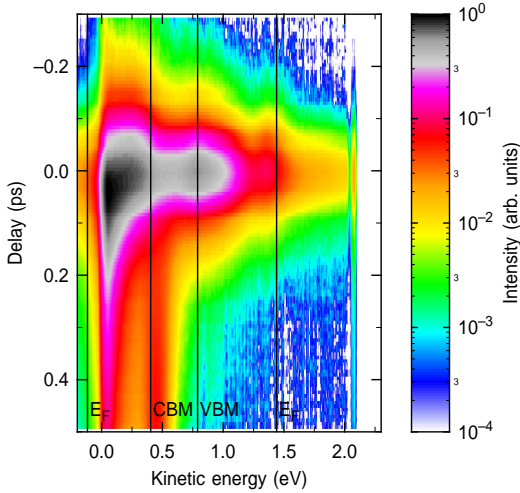


Abbildung 4.8: Ausschnittsvergrößerung der Daten aus Abbildung 4.7 (links). Durch die logarithmische Skalierung der Intensität tritt die Relaxation der elektronischen Anregung im U_1 Adatomband deutlicher hervor.

liegt darin, dass der absolute Umfang an Intensitäten der einzelnen Spektren oftmals nicht einzuschätzen ist.

Abbildung 4.7 zeigt normierte zeitabhängige Zweiphotonen-Photoemission Spektren für normale Emissionsrichtung in Falschfarbendarstellung. Vor der Normierung wurde jeweils ein Referenzspektrum, aufgenommen bei negativen Verzögerungszeiten, von den Daten abgezogen. Für zeitlichen Überlapp ergeben sich die Spektren wie in Abbildung 4.4 mit den entsprechenden Photonenenergien. Während bei der linken Abbildung infrarote Laserpulse mit einer Photonenenergie von 1.56 eV verwendet wurden, kamen für die rechte Abbildung Laserpulse aus dem grünen Spektralbereich mit einer Photonenenergie von 2.22 eV zum Einsatz. Die volle Halbwertsbreite (FWHM¹) der Kreuzkorrelation der IR und UV Laserpulse wie auch der GR- und UV Laserpulse beträgt knapp 100 fs. Entsprechend der in Abschnitt 4.2 diskutierten Zuordnung der einzelnen Merkmale in den Zweiphotonen-Photoemission Spektren zu Oberflächen- oder Volumenzuständen bzw. -bändern sind auch hier die Energien der Zustände entsprechend markiert und bezeichnet. Auf den ersten Blick fällt auf, dass die Zeitabhängigkeiten der verschiedenen Maxima die Zuordnung zu besetzten bzw. unbesetzten Zuständen unterstützt. Die dem Valenzbandmaximum (VBM), dem besetzten Teil des Adatombands am Fermi-niveau und dem Restatomband S_2 zugeordneten Signale weisen allesamt offensichtlich keine messbare Lebensdauer auf.

Abbildung 4.8 zeigt eine Ausschnittsvergrößerung des linken Teils von Abbildung 4.7 mit logarithmischer Farbskala, um die Relaxation bzw. Thermalisierung von Elektronen im unbesetzten Teil des Adatombands U_1 bei kurzen Verzögerungszeiten besser beobachten zu können. Offensichtlich ist die Ladungsträgerrelaxation um so langsamer, je geringer der energetische Abstand zum Fermi-niveau ist. Auffällig ist dabei, dass scheinbar bis deutlich über die Position des Leitungsbandminimums eine endliche Rela-

¹Englisch: full width at half maximum

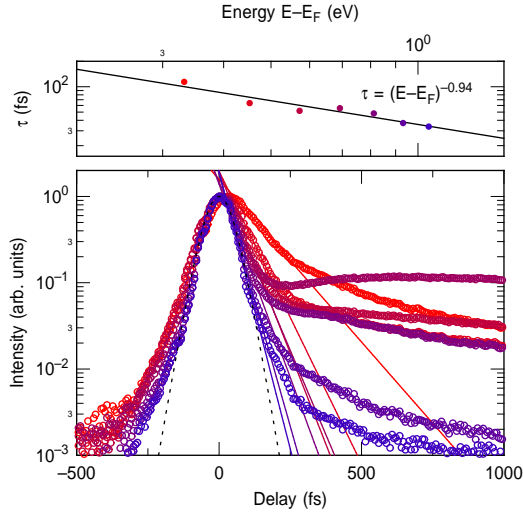


Abbildung 4.9: Oben: Die Zerfallskonstanten der schnellen Komponente im Zerfall des 2PPE Signals aus den Spektren im unteren Teil. Die Zerfallszeiten skalieren etwa wie $(E - E_F)^{-1}$. Unten: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission für verschiedene Energien bei 80 K Probentemperatur. Die Anregungs- bzw. Abfragephotonenenergien betragen 1.56 eV und 4.48 eV. Die Energien der dargestellten Spektren ändert sich von rot direkt an der Vakuumkante im niederenergetischen Teil des U_1 Bands bis blau an der Position der direkten Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante. Die Kreuzkorrelation von IR und UV Laserpulsen ist gestrichelt eingezeichnet und hat eine FWHM von knapp 100 fs. Die Linien sind an den anfänglichen schnellen Zerfall angepasste Exponentialfunktionen.

xationszeit der Elektronen zu beobachten ist. Um diese Beobachtung zu quantifizieren, sind in Abbildung 4.9 Pump-Abfrage Spektren der schon in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellten Daten für verschiedene Energien dargestellt.

Aus den zweidimensionalen $E(k_{\parallel})$ Spektren für verschiedenen Verzögerungszeiten erhält man Pump-Abfrage Spektren, in dem das Photoemissionssignal über einen festen Parallelimpuls- und Energiebereich integriert und als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt wird. Der integrierte Parallelimpulsbereich beträgt hier, wie auch für die eindimensionalen Energiespektren in normaler Emission, etwa 0.06 \AA^{-1} . In Energierichtung wird ein Bereich der Breite 0.12 eV integriert.

Die Energien der einzelnen Spektren reichen dabei von direkt oberhalb der Vakuumkante (rot) bis zur Position der direkten Zweiphotonen-Photoemission an der Position des Valenzbandmaximums (blau). Die Zeitauflösung wird dabei durch die Breite der Kreuzkorrelation des infraroten und ultravioletten Laserpulses bestimmt und beträgt knapp 100 fs. Der Zeitnullpunkt ist nicht absolut bestimmt, sondern wurde gewählt als die Position des größten Gesamtphotoemissionssignals. Aussagen über die Relaxationsdynamik sind aber von der absoluten Position des Zeitnullpunktes unabhängig.

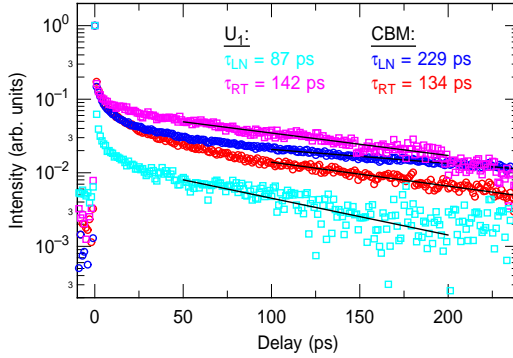


Abbildung 4.10: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission auf dem Maximum des Leitungsbandminimums (offene Kreise) und des U_1 Bands (offene Quadrate) bei 80 K und 300 K Probertemperatur. Die Anregungs- bzw. Abfragephotonenenergien betragen 1.56 eV und 4.48 eV. Die Linien sind an die langsame Komponente des Zerfalls angepasste Exponentialfunktionen.

Die Spektren sind gekennzeichnet durch eine komplexe Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Gemeinsam ist allen ein Maximum im Photoemissionssignal, dass als Indiz für Überlapp der beiden Laserpulse betrachtet wurde. Es folgt eine anfängliche schnelle Komponente im Zerfall des Photoemissionssignals, deren Zerfallskonstante von der energetischen Position abhängt. Die durchgezogenen Linien entsprechen Exponentialfunktionen, die an diese anfängliche schnelle Komponente der jeweiligen Spektren angepasst wurden. Die entsprechenden Zerfallskonstanten reichen von etwa 115 fs direkt oberhalb der Vakuumkante bis zu 35 fs an der Position des Valenzbandmaximums. Im oberen Teil der Abbildung sind die Zerfallskonstanten in einer doppeltlogarithmischen Darstellung gegen die Energie über dem Fermi-niveau aufgetragen. Legt man eine Ausgleichsgerade durch die einzelnen Datenpunkte, so ergibt sich eine Abhängigkeit von etwa $\tau \propto (E - E_F)^{-1}$.

Im weiteren Verlauf unterscheiden sich die Verläufe der Pump-Abfrage Spektren signifikant von einer monotonen Energieabhängigkeit, wie in Abbildung 4.9 für größere Verzögerungszeiten zu erkennen ist. Insbesondere auf der Position des Leitungsbandminimums durchläuft das Photoemissionssignal nach dem Maximum im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse ein Minimum bei etwa 200 fs, um anschließend bei etwa 600 bis 700 fs erneut ein lokales Maximum zu erreichen. Der Verlauf des Pump-Abfrage Signals für große Verzögerungszeiten und zwei verschiedene Temperaturen bei zwei ausgewählten energetischen Positionen ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Von Interesse sind hier besonders die Energien, die die langsamsten Zerfallskomponenten des Photoemissionssignals aufweisen (vgl. Abbildung 4.7). Die blauen (80 K) und roten (300 K) Datenpunkte sind Pump-Abfrage Spektren bei der Energie des Leitungsbandminimums, während die cyan- (80 K) und magentafarbenen (300 K) das U_1 Band direkt oberhalb der Vakuumkante repräsentieren.

Nach Überschreiten des Maximums, welches für das U_1 Band im zeitlichen Überlapp

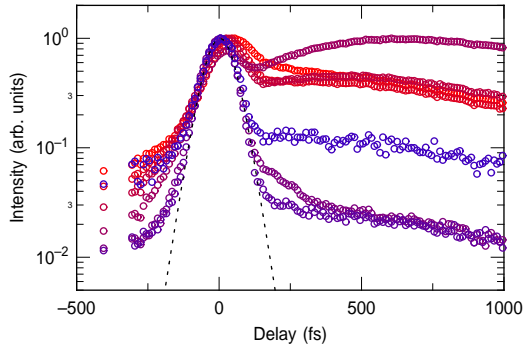


Abbildung 4.11: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission für verschiedene Energien bei 80 K Proben­temperatur. Die Anregungs- bzw. Abfragephotonenenergien betragen 2.22 eV und 4.49 eV. Die Energien der dargestellten Spektren ändert sich von rot direkt an der Vakuum­kante im niederenergetischen Teil des U_1 Bands bis blau an der Position der direkten Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzband­kante. Die Kreuzkorrelation von grünen und UV Laserpulsen ist gestrichelt eingezeichnet und hat eine FWHM von knapp 100 fs. Die Linien sind an den anfänglichen schnellen Zerfall angepasste Exponentialfunktionen.

und für das Leitungsbandminimums später bei etwa 0.7 ps erreicht wird, fällt das Photoemissionssignal in unterschiedlichen Regimen ab. Bis etwa 20 ps erfolgt in allen Fällen ein schneller Zerfall. Während dieser für das Leitungsbandminimum bei 80 und 300 K Proben­temperatur etwa gleich verläuft, ist ein signifikanter Unterschied für das U_1 Band zwischen beiden Temperaturen feststellbar. Während das Photoemissionssignal des U_1 Bands bei Raumtemperatur anfänglich nur etwa um eine Größenordnung abfällt, ist der anfängliche Abfall bei 80 K etwa eine halbe Größenordnung tiefer. In allen vier Fällen geht die Abnahme des Photoemissionssignals bis etwa 50 ps in einen langsameren exponentiellen Abfall über. Für das Leitungsbandminimum ergeben sich aus einer an den Abfall angepassten Exponentialfunktion, wie in Abbildung 4.10 eingezeichnet, Zerfallskonstanten von $\tau_{80\text{ K}}^{\text{CBM}} \approx 230$ ps bei 80 K und $\tau_{300\text{ K}}^{\text{CBM}} \approx 130$ ps bei Raumtemperatur. Entsprechend ergeben sich für das U_1 Band $\tau_{80\text{ K}}^{U_1} \approx 90$ ps bei 80 K und $\tau_{300\text{ K}}^{U_1} \approx 140$ ps bei Raumtemperatur.

Es lassen sich also verschiedene Dinge feststellen: Während bei gekühlter Probe das Photoemissionssignal des Leitungsbandminimums schneller zerfällt als das des U_1 Bands, sind die Zerfallskonstanten bei Raumtemperatur in etwa gleich. Bei gekühlter Probe ist der Zerfall des Photoemissionssignals des CBM langsamer als bei Raumtemperatur, für das U_1 Band hingegen ist der Zerfall bei Raumtemperatur langsamer als bei gekühlter Probe.

Im Unterschied zu Abbildung 4.9 und 4.10 zeigen die Abbildungen 4.11 und 4.12 Daten bei Anregung durch grüne Laserpulse mit einer Photonenenergie von 2.22 eV. Die Abfragephotonenenergie beträgt unverändert etwa 4.48 bis 4.49 eV. Die Kreuzkorrelation von grünen und ultravioletten entspricht mit knapp 100 fs ebenfalls der von IR und UV Pulsen. Auch hier ist eine anfängliche schnelle Komponente im Zerfall

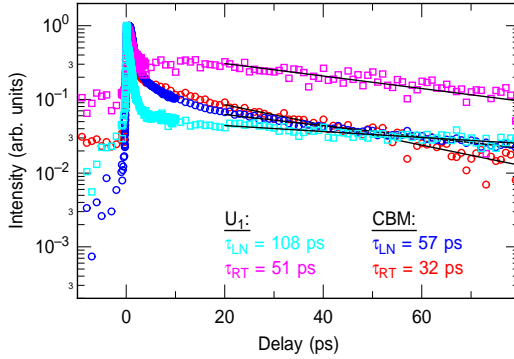


Abbildung 4.12: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission auf dem Maximum des Leitungsbandminimums (offene Kreise) und des U_1 Bands (offene Quadrate) bei 80 K und 300 K Probertemperatur. Die Anregungs- bzw. Abfragephotonenenergien betragen 2.22 eV und 4.49 eV. Die Linien sind an die langsame Komponente des Zerfalls angepasste Exponentialfunktionen. Da die Daten einen wesentlich kürzeren Bereich an Verzögerungszeiten umfassen als Abbildung 4.10 und entsprechend die langsame Komponente des Zerfalls an einen kleineren Zeitbereich angepasst wurde, sind die Ergebnisse nicht absolut mit denen aus Abbildung 4.10 vergleichbar.

des Photoemissionssignals zu beobachten, die allerdings nicht so ausgeprägt erscheint wie bei Anregung mit IR Laserpuls. Der offensichtlichste Unterschied zwischen den Pump-Abfrage Spektren mit Anregung durch unterschiedliche Photonenenergien liegt im Verlauf bei der Energie des Leitungsbandminimums. Hier wird für etwa 600 bis 700 fs Verzögerungszeit nicht nur ein lokales Maximum erreicht (vgl. Abbildung 4.9), sondern das Photoemissionssignal übersteigt sogar das bei zeitlichem Überlapp zwischen den beiden Laserpuls. Die Elektronen können bei Anregung mit dieser Wellenlänge scheinbar effizienter in das Leitungsband injiziert werden und dort zum Minimum relaxieren. Auch der weitere Verlauf der Pump-Abfrage Spektren soll kurz diskutiert werden, insbesondere im Hinblick auf Unterschiede zur Anregung mit IR Laserpuls. Da die Daten in Abbildung 4.12 nur zu Verzögerungszeiten von 80 ps reichen, ist ein quantitativer Vergleich mit den Daten aus Abbildung 4.10 und daraus ermittelten Zerfallskonstanten schwierig. Trotzdem sind nach dem auch hier zu beobachtenden anfänglichen schnellen Abfall des Photoemissionssignals Exponentialfunktionen an die folgende langsame Komponente im Bereich 20 bis 80 ps angepasst. Es ergeben sich Zerfallskonstanten von $\tau_{80\text{ K}}^{\text{CBM}} \approx 60\text{ ps}$ bei 80 K und $\tau_{300\text{ K}}^{\text{CBM}} \approx 30\text{ ps}$ bei Raumtemperatur für das Leitungsbandminimum und $\tau_{80\text{ K}}^{U_1} \approx 110\text{ ps}$ bei 80 K und $\tau_{300\text{ K}}^{U_1} \approx 50\text{ ps}$ bei Raumtemperatur für das Adatomband U_1 . Das bedeutet, dass für das Leitungsband nach wie vor der Zerfall bei Raumtemperatur schneller passiert als bei gekühlter Probe. Für das U_1 Band hingegen kehrt sich der Trend um. Während bei Anregung mit IR Laserpuls der Zerfall bei Raumtemperatur langsamer als bei gekühlter Probe war, ist bei Anregung mit grünen Laserpuls der Zerfall bei Raumtemperatur schneller als bei gekühlter Probe. Das Verhältnis der Zerfallskonstanten bei 80 K und

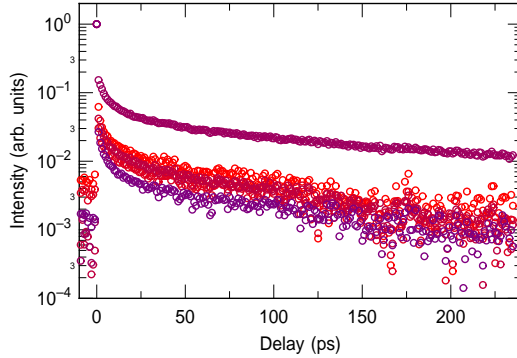


Abbildung 4.13: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission bei den fünf unteren Energien aus Abbildung 4.9. Die Energien reichen von der Vakuumkante entsprechend einer Energie von etwa 150 bis 200 meV über dem Fermineveau bis über die Energie des Leitungsbandminimums. Mit Ausnahme des Spektrums auf der Position des Leitungsbandminimums zeigen alle Spektren etwa die gleiche langsame Zerfallskomponente.

300 K ist sowohl für das Leitungsbandminimum als auch das U_1 Band etwa gleich $\tau_{80\text{ K}}^{\text{CBM}} / \tau_{300\text{ K}}^{\text{CBM}} \approx 2 \approx \tau_{80\text{ K}}^{U_1} / \tau_{300\text{ K}}^{U_1}$.

Abbildung 4.13 zeigt die Daten der unteren fünf Energien aus Abbildung 4.9 für einen größeren Bereich von Verzögerungszeiten zwischen IR und UV Laserpulsen. Die Farbkodierung für die einzelnen Energien wurde dabei beibehalten. Die fehlenden zwei höheren Energien zeigen keine oder nur eine sehr schwache langlebige Komponente und werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Die niedrigste Energie direkt oberhalb der Vakuumkante entspricht dabei einer Energie von etwa 150 bis 200 meV oberhalb des Fermineveaus im U_1 Band. Der Abstand der zentralen Energie benachbarter Spektren beträgt dabei 120 meV, sodass die höchste dargestellte Energie etwa 120 meV oberhalb des Leitungsbandminimums liegt. Offensichtlich zeigen alle Spektren mit Ausnahme dessen an der Position des Leitungsbandminimums die gleiche langsame Zerfallskomponente, die damit nahezu unabhängig von der Position innerhalb des U_1 Adatombands zu sein scheint.

In Abbildung 4.14 sind Pump-Abfrage Spektren unter den Bedingungen von Abbildung 4.1 dargestellt. Die Pumpphotonenenergie beträgt 1.55 eV und die Abfragephotonenenergie liegt mit 4.92 eV deutlich über der Austrittsarbeit der Si(111) 7×7 Oberfläche. Das rote Spektrum entspricht dem Maximum des S_1 Adatombands aus Abbildung 4.1. Die Energie steigt in Richtung blau an über den Übergang zwischen S_1 und U_1 bis zur Position des Leitungsbandminimums. Die beiden Spektren aus dem Bereich des U_1 Bandes zeigen die schon bekannte Zerfalldynamik mit einer anfänglichen schnellen und einer sich anschließenden langsamen Komponente, von denen die schnelle Komponente eine Energieabhängigkeit aufweist, während die langsame Zerfallskonstante nicht von der Energie im U_1 Band abzuhängen scheint. Auch das Pump-Abfrage Spektrum an der energetischen Position des Leitungsbandminimums zeigt das bekannte Nebenmaximum

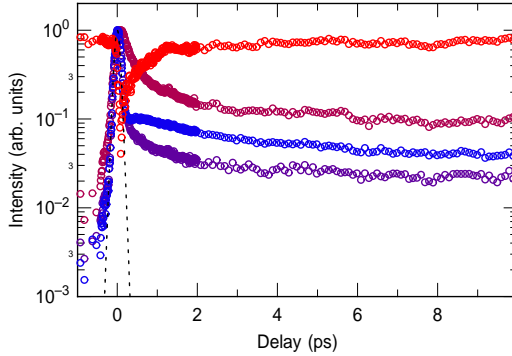


Abbildung 4.14: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission bei Anregung mit 1.55 eV IR Laserpulsen und Abfrage mit 4.92 eV UV Laserpulsen wie in Abbildung 4.1. Die Kreuzkorrelation zwischen IR und UV Laserpulsen ist schwarz gestrichelt eingezeichnet. Die Energie des roten Spektrums entspricht etwa dem Maximum des S_1 Bandes. Die Energie steigt in Richtung blau an bis zur Energie des Leitungsbandminimums.

bei einer Verzögerungszeit von etwa 0.6 bis 0.7 ps und einen anschließenden langsamen Zerfall. Neue Information im Vergleich zu den vorhergehenden Spektren liefert das rote Pump-Abfrage Spektrum vom Maximum des S_1 Adatombands (vgl. Abbildung 4.1). Das Photoemissionssignal zeigt einen scharfen Einbruch bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse. Anschließend kehrt das Photoemissionssignal mit einem schnellen Anstieg innerhalb von wenigen Pikosekunden etwa bis auf sein Ausgangsniveau zurück. Offensichtlich wird der besetzte Teil des Adatombands durch den infraroten Laserpuls entleert, wodurch sich das Photoemissionssignal verringert. Es bleibt die Frage, wohin die Elektronen aus dem S_1 Band angeregt werden, da in Abbildung 4.1 zumindest eine deutliche spektrale Signatur bei der entsprechenden Energie fehlt.

4.4 Winkelabhängigkeit der Photoemission

Zu Beginn von Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass die Photoemissionsintensität im Wesentlichen auf einen engen Bereich um die Richtung der Oberflächennormalen begrenzt ist. Neben der Winkelabhängigkeit bzw. Parallelimpulsabhängigkeit der Elektronendynamik soll in diesem Abschnitt auch die spektrale Abhängigkeit vom Parallelimpuls diskutiert werden. Abbildung 4.15 zeigt zweidimensionale $E(k_{||})$ Spektren für zwei verschiedene Verzögerungszeiten zwischen dem infraroten Anregungs- und dem ultravioletten Abfragelaserpuls. Es ist jeweils die Grenze der 7×7 Oberflächenbrillouinzone für die $[1\bar{1}0]$ Richtung, d. h. $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{K}$, markiert. Entsprechend des experimentellen Aufbaus liegt die Impulsauflösung des Analysators in der horizontalen Ebene und diese ist nach den Beugungsexperimenten in Abschnitt 3.4.4 (vgl. insbesondere Abbildung 3.8) im Probenkoordinatensystem gegeben durch die $[1\bar{1}0]$ Richtung.

Zunächst soll der Fokus auf die Impulsabhängigkeit der Elektronendynamik gelegt

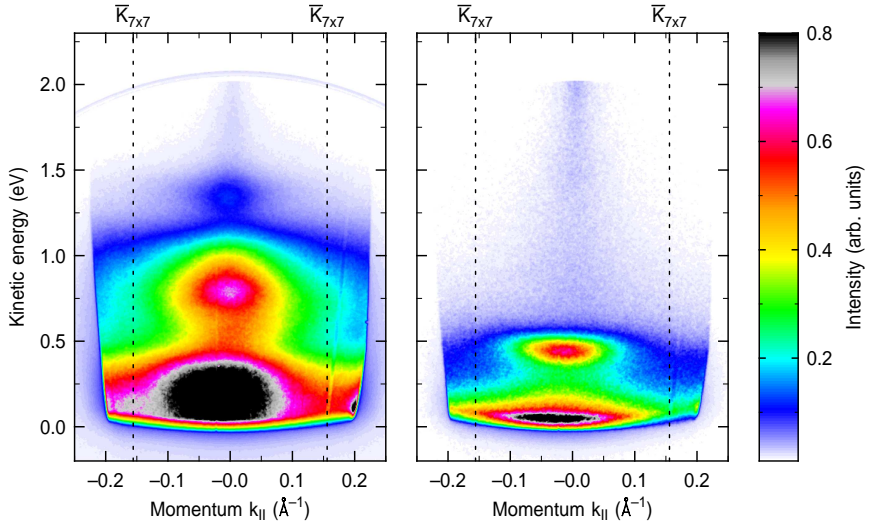


Abbildung 4.15: 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Probentemperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.56 eV und einer Abfragephotonenenergie von 4.48 eV. Links ist ein $E(k_{||})$ Spektrum zu sehen im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse, rechts bei einer Verzögerungszeit entsprechend etwa dem Nebenmaximum der Photoemission vom Leitungsbandminimum von 0.7 ps. Die Intensität des Photoemissionssignals ist jeweils normiert und im farblich kodiert. Für beide Spektren ist die Grenze der ersten 7×7 Oberflächenbrillouinzone in der $[1\bar{1}0]$ Richtung markiert, welche die der Messebene entsprechende Parallelimpulsrichtung darstellt.

werden. Dazu wurde das Photoemissionssignal als Funktion der Verzögerungszeit für verschiedene Parallelimpulse bei fester Energie ausgewertet. Für die impuls aufgelösten Pump-Abfragespektren wurde dabei jeweils ein Bereich der Größe $0.04 \text{ Å}^{-1} \times 0.18 \text{ eV}$ integriert. In den Abbildungen 4.16 und 4.17 sind Pump-Abfrage Spektren bei zwei verschiedenen festen kinetischen Energien dargestellt. Für Abbildung 4.16 wurde die Energie auf das oberhalb der Vakuumkante in den Abbildungen 4.2 und 4.3 sichtbare Maximum im U_1 Band fixiert. Die verschiedenen Parallelimpulse reichen dabei von -0.16 Å^{-1} bis $+0.16 \text{ Å}^{-1}$ und decken somit etwa den gesamten Bereich der 7×7 Brillouinzone in $[1\bar{1}0]$ Richtung ($\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{K}$) ab. Für die Spektren in Abbildung 4.17 wurde die Energie auf das Leitungsbandminimum festgelegt, die Parallelimpulszuordnung ist identisch zu Abbildung 4.16.

Für das U_1 Band lässt sich keinerlei signifikante Abhängigkeit der Elektronendynamik vom Parallelimpuls feststellen. Sowohl die schnelle als auch die langsame Komponente des Abfalls des Photoemissionssignals bei fester Energie in den normierten Spektren sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Für das Leitungsbandminimum weist die schnelle Komponente im Abfall des Photoemissionssignals dagegen eine Parallelimpulsabhängigkeit auf. Die langsame Komponente dagegen scheint auch hier unabhängig

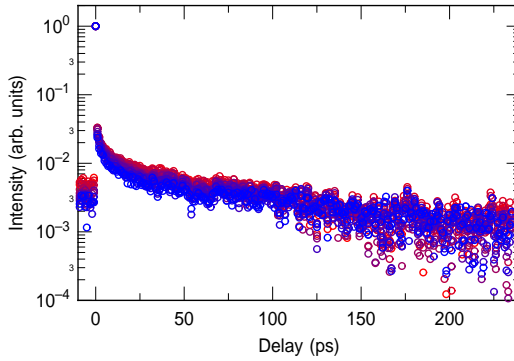


Abbildung 4.16: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission bei Anregung mit 1.56 eV IR Laserpuls und Abfrage mit 4.48 eV UV Laserpuls für verschiedene Parallelimpulse im U_1 Adatomband. Von rot nach blau ändert sich der Parallelimpuls von -0.16 \AA^{-1} nach $+0.16 \text{ \AA}^{-1}$ in $[1\bar{1}0]$ Richtung, entsprechend den Spektren in Abbildung 4.15. Die Größe der integrierten Bereiche beträgt etwa $0.04 \text{ \AA}^{-1} \times 0.18 \text{ eV}$.

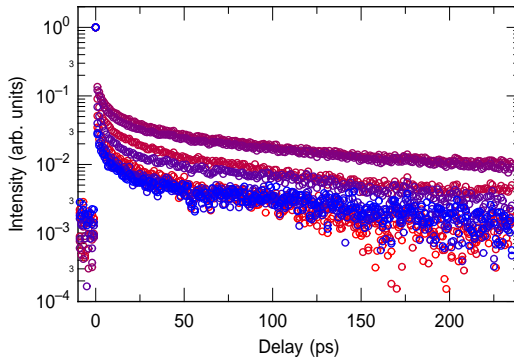


Abbildung 4.17: Normierte Pump-Abfrage Spektren wie in Abbildung 4.16 für die Energie des Leitungsbandminimums für einen großen Bereich von Verzögerungszeiten zwischen anregendem und abfragendem Laserpuls.

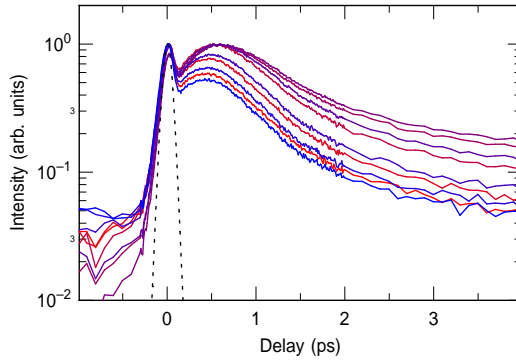


Abbildung 4.18: Normierte Pump-Abfrage Spektren bei Anregung mit 2.22 eV IR Laserpulsen und Abfrage mit 4.49 eV UV Laserpulsen für verschiedene Parallelimpulse bei der Energie des Leitungsbandminimums. Die Parallelimpulszuordnung ist identisch zu den vorhergehenden Abbildungen.

vom Parallelimpuls zu sein. Deutlicher wird die Abhängigkeit des Zerfalls vom Parallelimpuls, wenn man entsprechende Spektren bei Anregung mit 2.22 eV Laserpulsen für kurze Verzögerungszeiten betrachtet, wie in Abbildung 4.18 dargestellt. Der Übersicht halber wurden in dieser Abbildung Linien anstatt Datenpunkte gezeichnet. Es zeigt sich, dass nicht nur der Zerfall, sondern auch der Anstieg des Signals bis zu seinem Nebenmaximum bei etwa 0.7 ps deutlich vom Parallelimpuls abhängt. So wird für Impulse weit ab des $\bar{\Gamma}$ Punktes bei der Verzögerungszeit des Nebenmaximums der Wert des Photoemissionssignals bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse nicht mehr erreicht, während es im Zentrum der Brillouinzone, wie in Abbildung 4.11 schon gezeigt, sogar überschritten wird. Insgesamt ist das Photoemissionssignal vom Leitungsbandminimum sehr auf das Zentrum der Brillouinzone konzentriert, da dort insgesamt ein höheres Maximalsignal erreicht wird und zusätzlich die schnelle Zerfallskomponente dort zu einem geringeren Signalabfall führt.

Da sich auch das Photoemissionssignal des besetzten Teils des Adatombands, wie in Abbildung 4.14 gezeigt, als Funktion der Verzögerungszeit zwischen anregendem und abfragendem Laserpuls ändert, soll auch hier die Impulsabhängigkeit kurz betrachtet werden. Normierte Pump-Abfrage Spektren für verschiedene Parallelimpulse sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Für alle Impulse ist der scharfe Einbruch bei zeitlichem Überlapp und die anschließende Rückkehr des Photoemissionssignals zu erkennen. Der Signalabfall ist für alle Parallelimpulse offenbar identisch. Bis auf die Spektren bei $+0.12$ und $+0.16 \text{ \AA}^{-1}$ sieht auch die Rückkehr des Signals unabhängig vom Parallelimpuls gleich aus. Die beiden abweichenden Spektren stellen aber wohl keine signifikante Abweichung dar, da der Unterschied nur bei den entsprechenden positiven Impulswerten zu beobachten ist. Der Einbruch des Signals ist absolut deutlich kleiner als zum Beispiel der Anstieg oberhalb der besetzten Zustände. Daher kann die Abweichung durch parasitäre Effekte verursacht sein. Offenbar lässt sich sowohl für den besetzten

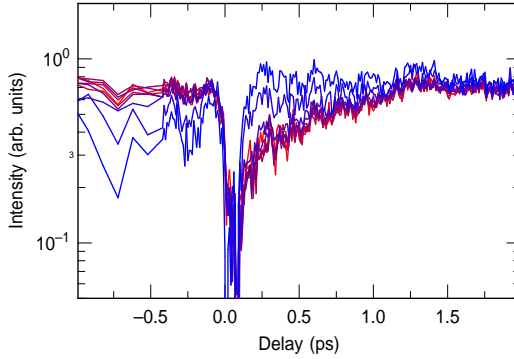


Abbildung 4.19: Normierte Pump-Abfrage Spektren in normaler Emission bei Anregung mit 1.55 eV IR Laserpuls und Abfrage mit 4.92 eV UV Laserpuls für verschiedene Parallelimpulse im S_1 Adatomband.

wie auch den unbesetzten Teil des Adatombands keine signifikante Abhängigkeit der Elektronendynamik vom Parallelimpuls feststellen.

Da der Adatomzustand U_1 eine verschwindende Dispersion besitzt, ist in Abbildung 4.20 die Abhängigkeit der Photoemissionsintensität von k_{\parallel} innerhalb des U_1 Bands dargestellt. Für einen im Ortsraum lokalisierten Zustand mit flacher Dispersion, der in einen Endzustand mit parabolischer Dispersion photoemittiert wird, hängt die Projektion des Impulses in senkrechter Richtung vom Parallelimpuls ab. Weiterhin kann die Instrumentenfunktion des Elektronenanalysators vom Emissionswinkel und damit vom Parallelimpuls abhängen. Unter Vernachlässigung dieser Abhängigkeiten und unter der Annahme einer gaußförmigen Einhüllenden der Wellenfunktion lässt sich die Lokalisierung des Zustands im Ortsraum grob abschätzen durch die Breite der Fouriertransformierten [231]

$$\Delta r \approx \frac{4 \ln 2}{\Delta k_{\parallel}}. \quad (4.2)$$

Für die aus einer angepassten Gaußverteilung bestimmte Breite im Impulsraum von $\Delta k_{\parallel} \approx 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich damit eine Abschätzung der Lokalisierung im Ortsraum von $\Delta r \approx 15.5 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist deutlich kleiner als die Ausdehnung der 7×7 Einheitszelle, deren Kantenlänge 26.88 \AA beträgt.

Es bleiben noch einige Fragen offen. Zum Einen ist ungeklärt, warum das 2PPE Signal ausschließlich auf einen engen Bereich um das Zentrum der Brillouinzone konzentriert ist, während dies für die UPS Messungen nicht zu beobachten ist. Auffällig ist dabei, dass der Bereich etwa der ersten 7×7 Brillouinzone entspricht. Weiterhin stellt sich die Frage, warum überhaupt ein Photoemissionssignal vom Leitungsbandminimum in normaler Emission detektiert werden kann, obwohl das Leitungsbandminimum bei etwa 85 % der Strecke $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ liegt (vgl. Abbildung 2.7).

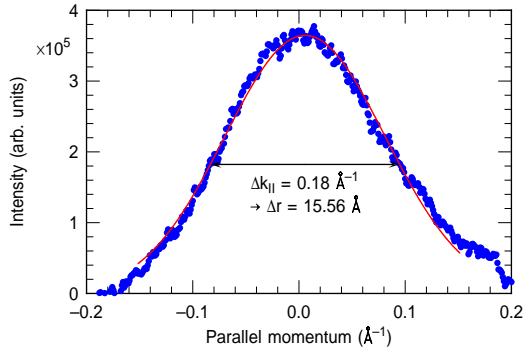


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der Photoemissionsintensität des U_1 Bands vom Parallelimpuls. Dafür wurde die Intensität über einen Bereich von etwa 180 meV um das Maximum in Energierichtung integriert. Die rote Linie stellt eine an die gemessene Verteilung angepasste Gaußfunktion mit einer vollen Halbwertsbreite von 0.18 Å^{-1} dar. Nach Gleichung 4.2 lässt sich daraus die Lokalisierung im Ortsraum abschätzen zu $\Delta r \approx 15.5 \text{ Å}$.

4.4.1 Messungen mit dem neuen Flugzeitspektrometer

Ursprünglich war vorgesehen, die Messungen an $\text{Si}(111)7 \times 7$ vor allem mit dem in Kapitel 5 beschriebenen neuen Flugzeitspektrometer durchzuführen. Auf die dort beschriebene Problematik mit einer Verunreinigung der Probenoberfläche durch das Flugzeitspektrometer selbst regierte die $\text{Si}(111)$ Probe jedoch deutlich empfindlicher als beispielsweise die $\text{Cu}(100)$ Oberfläche. So ließ sich schon nach kurzer Messzeit eine Kontamination der Probenoberfläche durch Kohlenstoff nachweisen. Diese konnte durch erneutes Heizen der Probe bis 1500 K entfernt werden. Allerdings waren Messungen über längere Zeiträume nicht möglich ohne eine Veränderung der Probe während der Messungen zu riskieren.

Abbildung 4.21 zeigt ein zweidimensionales k_x/k_y Spektrum für zeitlichen Überlapp zwischen den Laserpulsen direkt an der Vakuumkante im Bereich der Photoemission des U_1 Adatombands. Das Spektrum wurde über eine Integrationszeit von 600 s aufgenommen. Die Photonenenergie der grünen Laserpulse betrug $h\nu_{\text{GR}} \approx 2.20 \text{ eV}$, die der ultravioletten $h\nu_{\text{UV}} \approx 4.46 \text{ eV}$. Die mittlere Leistung der grünen Laserpulse war etwa auf 40 %, die der UV Laserpulse allerdings auf 0.3 % des Wertes der Messungen mit dem hemisphärischen Analysator reduziert, um die Ereignisrate zu beschränken und eine allzu schnelle Kontamination der Probenoberfläche zu verhindern.

Auch hier ist wie in Abbildung 4.20 die Konzentration des Photoemissionssignals auf den zentralen Bereich zu erkennen. Die leichte Abweichung der Intensitätsverteilung vom Zentrum kann durch eine nicht optimale Justierung der Probe relativ zum Detektor verursacht sein. Im oberen und rechten Spektrum sind zentrale Schnitte entlang der jeweiligen Impulsrichtung dargestellt. Aus den an diese Verteilungen angepasst Gaußfunktionen lässt sich wie oben dargelegt die Lokalisierung im Ortsraum abschätzen auf etwa 12 bis 15 Å^{-1} . Nach dem gezeigten Spektrum ist die Verteilung nicht völlig

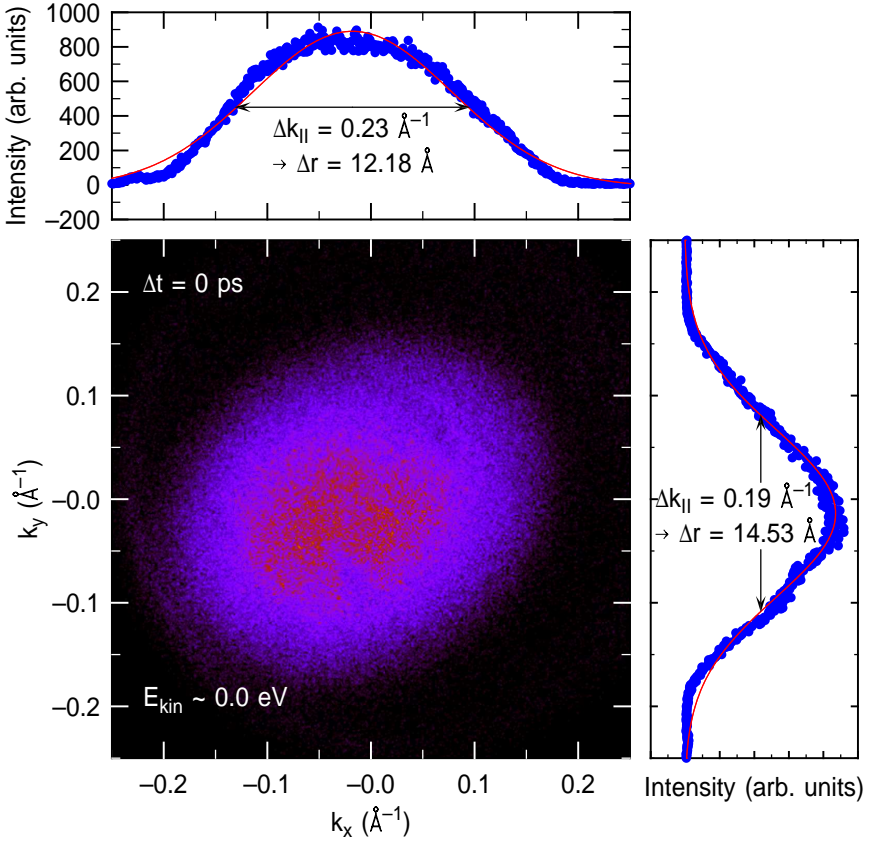


Abbildung 4.21: Zweidimensionale k_x/k_y Spektren von Si(111)7×7 aufgenommen mit dem neuen Flugzeitspektrometer bei Photonenenergien von $h\nu_{\text{GR}} \approx 2.20 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{UV}} \approx 4.46 \text{ eV}$ direkt an der Vakuumkante im Bereich der Photoemission aus dem U₁ Adatomband für zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse. Das Photoemissionssignal wurde dafür über einen Bereich von 0.2 eV in Energerichtung integriert. Das obere und rechte Spektrum zeigen 0.1 Å⁻¹ breite Schnitte in der jeweiligen Impulsrichtung um $k_{||} = 0$.

isotrop, sondern etwas entlang der Richtung $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ gestreckt (vergleiche Abbildung 3.8). Ob dies in der komplexen Struktur der 7×7 Rekonstruktion begründet liegt oder ein Artefakt darstellt, kann an dieser Stelle aufgrund der Datenlage nur spekuliert werden. Die Einschränkung im Ortsraum hat jedoch die gleiche Größenordnung, wie aus den Spektren des hemisphärischen Analysators bestimmt und kann daher als Indiz für die Lokalisierung des U_1 Zustands auf Teile der 7×7 Rekonstruktion gedeutet werden.

4.5 Diskussion

In Abbildung 4.22 sind noch einmal Spektren in normaler Emission einer typischen zeitabhängigen Messung dargestellt. Deutlich zu sehen ist bei Verzögerungszeiten in der Nähe des zeitlichen Überlapps der starke Anstieg des Photoemissionssignals. Neben der direkten Zweiphotonen-Photoemission aus den besetzten Anfangszuständen von der Valenzbandkante und dem besetzten Teil des Adatombands S_1 dominiert für kurze Verzögerungszeiten die Photoemission aus dem unbesetzten Teil des Adatombands U_1 , die sich bis zur Position des Signals des Valenzbandmaximums erstreckt. Während die nicht-resonanten Beiträge zum 2PPE Spektrum mit schwindendem Überlapp zwischen den Laserpulsen abklingen, beobachtet man eine Thermalisierung der Elektronen im U_1 Band, die sich in einer Änderung der energetischen Verteilung im Spektrum widerspiegelt. Zusätzlich formiert sich innerhalb der ersten Pikosekunde das Maximum an der energetischen Position des Leitungsbandminimums. Zusammen mit dem niederenergetischen Teil des U_1 Bands ist es noch für Verzögerungszeiten bis weit über 100 ps zu beobachten.

Durch Variation von Anregungs- und Abfragephotonenenergie (vgl. Abbildungen 4.1, 4.2 und 4.4) konnte gezeigt werden, dass die Ursache der beiden höchstenergetischen Maxima in den 2PPE Spektren, besetzte Anfangszustände sein müssen. Für das bei Anregung mit grünen Laserpulsen zusätzlich separiert im Spektrum auftauchende Maximum, wird dieser Verdacht gestützt durch eine notwendige Gaußverteilung bei der Anpassung einer Modellfunktion an das 2PPE Spektrum (Abbildung 4.3). Die Zeitabhängigkeit dieser drei Maxima, welche keine messbare Lebensdauer aufweist, bestätigt diese Vermutungen.

Das Variieren der Polarisationen sowohl von Anrege- als auch Abfragelaserpuls zeigt deutlich, dass die direkte (nicht-resonante) Zweiphotonen-Photoemission aus besetzten Anfangszuständen (VBM, S_1) nur für parallel zur Einfallsebene polarisierten IR Anregepuls möglich ist (vgl. Abbildung 4.5). Offensichtlich muss der IR Laserpuls aus Symmetriegründen eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzen. Für den Adatomzustand S_1 lässt sich diese Abhängigkeit von der Polarisation qualitativ aus der Orientierung der *dangling bonds* senkrecht zur Oberfläche verstehen (angedeutet in Abbildung 2.7). Diese Orbitale besitzen gerade Symmetrie bezüglich Spiegelung an der Einfallsebene. Da die Endzustände der Photoemission immer gerade Symmetrie besitzen müssen [48], muss auch die Polarisation des anregenden Laserpulses gerade Symmetrie bezüglich Spiegelung an der Einfallsebene besitzen und damit p-polarisiert sein. Für p-polarisierte UV Laserpulse scheinen keine virtuellen Zwischenniveaus geeigneter Symmetrie im relevanten Energiebereich vorhanden zu sein.

Die Besetzung des Adatombands U_1 und des Leitungsbandminimums ist mit beiden

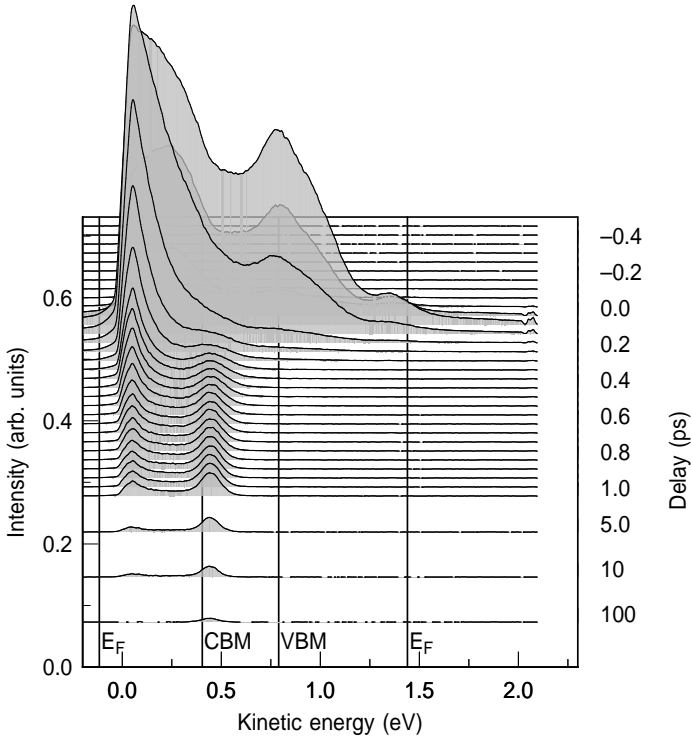


Abbildung 4.22: Energiespektren der Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K Proben­temperatur für verschiedene Verzögerungszeiten. Die Photonenenergie der anregenden IR Laserpulse beträgt 1.56 eV und die der abfragenden UV Laserpulse 4.48 eV. Es wurde jeweils ein Referenzspektrum bei negativen Verzögerungszeiten abgezogen.

Polarisationsrichtungen des IR Laserpulses möglich. Für s-polarisierten UV Abfragelaserpuls ist jedoch die Intensität der Photoemissionsspektren etwa um den Faktor fünf gegenüber der mit p-polarisiertem UV Laserpuls geringer. Dies bestätigt qualitativ ähnliche Experimente, in denen die Abhängigkeit der Photoemission aus dem Leitungsbandminimum von der UV Polarisation nachgewiesen wurde [39]. Durch das Fehlen von Endzuständen geeigneter Symmetrie wird die Photoemission aus dem Leitungsband durch den Einfluss des Oberflächen-Photoeffekts direkt in inverse LEED Zustände erklärt, die als evaneszente Wellen in das Volumen reichen. Das Matrixelement für Übergänge in diese freien Zustände ist proportional zur Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche [232] und erklärt damit die starke Polarisationsabhängigkeit der Photoemission aus dem Leitungsband.

Es zeigt sich weiterhin, dass die relativen Intensitäten der Photoemission aus dem

U_1 Band und vom Leitungsbandminimum bei fester Verzögerungszeit von der Polarisation des IR Laserpulses beeinflusst wird. So wird für s-polarisierte IR Laserpulse das Photoemissionssignal vom Leitungsbandminimum begünstigt, während umgekehrt für p-polarisierte IR Laserpulse das Signal vom Adatomband U_1 größer ist.

Adsorption von atomarem Wasserstoff unter Bedingungen, bei denen Monohydride die einzige stabile Adsorptionskonfiguration darstellen, führt zu einer signifikanten Unterdrückung der Photoemission aus allen den Oberflächenzuständen zugeordneten Maxima und liefert damit einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit dieser Interpretation (Abbildung 4.6). Bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse dominiert die direkte Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante und es gibt keinen langlebigen Teil im 2PPE Spektrum. Das Ausbleiben der Photoemission vom Leitungsbandminimum unter diesen Bedingungen gibt einen starken Hinweis darauf, dass die Elektronen aus den Oberflächenzuständen in das Leitungsband angeregt werden. Das gemeinsame Auftreten und Ausbleiben der Photoemission von U_1 und CBM, sowie deren energetische Lage, deutet darauf hin, dass Elektronen aus dem Adatomband das Leitungsband erreichen.

Betrachtet man die Zeitabhängigkeit der 2PPE Spektren, so zeigt sich, dass nur die dem unbesetzten Teil des Adatombands U_1 und dem Leitungsbandminimum zugeordneten Signale eine messbare Lebensdauer aufweisen. Die Zeitabhängigkeit aller anderen Zustände spiegelt direkt die Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse wider. Auf kurzer Zeitskala beobachtet man die Thermalisierung der Elektronen innerhalb des U_1 Bands. Die Thermalisierungszeiten reichen dabei von etwa 115 fs direkt oberhalb der Vakuumenergie bis zu 35 fs an der Position der direkten Zweiphotonen-Photoemission von der Valenzbandkante und gehorchen etwa dem empirischen Zusammenhang $\tau \propto (E - E_F)^{-1}$ (Abbildung 4.9). Die Abhängigkeit ist damit etwas stärker als in Referenz [37] beobachtet, unterscheidet sich aber nicht signifikant von dem dort ermittelten Wert von $\tau \propto (E - E_F)^{-0.64}$. Beide Abhängigkeiten würde man weder für ein drein- noch für ein zweidimensionales Elektronensystem erwarten [233]. Der hier ermittelte Exponent entspricht eher der Abhängigkeit für ein eindimensionales System. Dies deutet auf deutliche Abweichungen vom Verhalten eines quasi-freien zweidimensionalen Elektronengases hin, wie überhaupt die Anwendbarkeit der für Fermiflüssigkeiten abgeleiteten Zusammenhänge zu bezweifeln ist. Eine mögliche Erklärung ist jedoch die Lokalisierung des U_1 Bandes auf Teile der 7×7 Einheitszelle. Auf den anfänglichen schnellen Zerfall des 2PPE Signals folgt ein Übergangsbereich hin zu einem langsamen exponentiellen Abfall.

Für die langlebigen Komponenten beobachtet man bei Anregung mit IR Laserpulsen und gekühlter Probe, dass die Population des Leitungsbandes deutlich langsamer zerfällt als am Boden des Adatombands U_1 (Abbildung 4.10). Bei Raumtemperatur gleichen sich die Zerfallskonstanten etwa an. Bemerkenswerterweise beobachtet man bei Raumtemperatur sogar einen langsameren Zerfall der U_1 Population als bei gekühlter Probe. Auch wenn in den gezeigten Spektren mit Anregung durch grüne Laserpulse (Abbildung 4.12) nicht der gleiche Bereich an Verzögerungszeiten zu sehen und ein quantitativer Vergleich damit schwierig ist, so ist es doch verwunderlich, dass hier der Zerfall von beiden Populationen jeweils bei Raumtemperatur schneller vonstatten geht als bei gekühlter Probe. Möglicherweise beobachtet man hier einen Einfluss der Bandverbiegung und insbesondere der Position des Quasi-Ferminiveaus.

Bei Anregung mit grünen Laserpulsen ist darüber hinaus der verzögerte Anstieg

des Photoemissionssignals vom Leitungsbandminimum deutlich ausgeprägter als bei Anregung mit IR Laserpulsen. Das absolute Maximum des 2PPE Signals bei der Energie des CBM wird unter diesen Bedingungen erst bei endlichen Verzögerungszeiten erreicht.

In der Zeitabhängigkeit der 2PPE Spektren mit einer UV Abfragephotonenenergie oberhalb der Austrittsarbeit der Si(111) 7×7 Oberfläche lässt sich die Entleerung des besetzten Teils des Adatombands S_1 am Fermi-niveau direkt in einem scharfen Einbruch des Einphotonen-Photoemissionssignals bei dieser Energie beobachten (Abbildung 4.14).

Eine signifikante Abhängigkeit der Elektronendynamik vom Parallelimpuls zeigt sich nur für die Photoemission vom Leitungsbandminimum. Sowohl der verzögerte Anstieg als auch der direkt folgende anfängliche schnelle Zerfall des Signals zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Emissionswinkel (Abbildungen 4.17 und 4.18). Dabei fällt der verzögerte Anstieg mit zunehmendem Abstand vom $\bar{\Gamma}$ Punkt deutlich schwächer aus. Gleichzeitig ist hier der anfängliche Abfall des Signals ausgeprägter. Die langlebige Komponente hingegen scheint unabhängig vom Parallelimpuls zu sein. Insgesamt findet also eine Relaxation zum absoluten Minimum des Leitungsbandes statt. Die große Zerfallskonstante scheint mit der Rekombination von Leitungsbandelektronen mit Löchern im Valenzband assoziiert zu sein.

Es scheint so, dass das dem Adatomband U_1 zugeordnete Maximum in den 2PPE Spektren bei Anregung mit IR Laserpulsen relativ deutlich stärker erscheint als bei Anregung durch grüne Laserpulse. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in der Tatsache, dass die Anregung mit den IR Laserpulsen ($h\nu = 1.55$ eV) nahezu resonant aus dem Restatomzustand S_2 erfolgt.

Insgesamt ist unklar, warum sich das komplette Signal der 2PPE Spektren auf die erste 7×7 Brillouinzone beschränkt. Die verschwindende Dispersion des U_1 Adatombands und die nicht vorhandene Abhängigkeit der Zerfalldynamik widerlegen eindeutig die eingangs vorgestellte Idee aus Referenz [37] (Abschnitt 2.3), dass eine Umverteilung der Population innerhalb des U_1 Bands durch Intrabandstreuung zum Rand der 1×1 Brillouinzone für die schnelle Komponente in der beobachteten Zeitabhängigkeit des 2PPE Signals verantwortlich ist. Darüber hinaus deutet die aus der Abhängigkeit der Photoemissionsintensität abgeschätzte räumliche Ausdehnung des U_1 Bands in Übereinstimmung mit STM/STS Untersuchungen [137, 138] darauf hin, dass dieser Zustand tatsächlich stark lokalisiert ist und Elektronen in diesem Zustand innerhalb einer 7×7 Einheitszelle verbleiben.

Die direkte Injektion von Ladungsträgern in das Leitungsband ist im Zentrum der Brillouinzone mit den hier verwendeten Anregungsphotonenenergien weder aus Oberflächenzuständen noch aus dem Valenzband möglich. Auch abseits des $\bar{\Gamma}$ Punktes sind die Photonenenergien für eine direkte Anregung aus dem Valenzband zu gering. Gegen eine Anregung des Leitungsbands durch direkte oder indirekte Volumenübergänge spricht das Ausbleiben eines Photoemissionssignals vom Leitungsbandminimum bei wasserstoffbedeckter Oberfläche. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass die Elektronen, welche vom Leitungsbandminimum photoemittiert werden, aus Oberflächenzuständen dorthin gelangen. Aus dem Restatomband S_2 wäre ein direkter Übergang bei Parallelimpulswerten im Bereich des Leitungsbandminimums eventuell mit 2.22 eV Photonenenergie möglich. Gegen diesen Anregungspfad spricht jedoch, dass unabhängig von der Photonenenergie des anregenden Laserpulses Elektronen nur mit Energien wenig über der des absoluten Energieminimums des Leitungsbands nachgewiesen werden. Die Koinzidenz

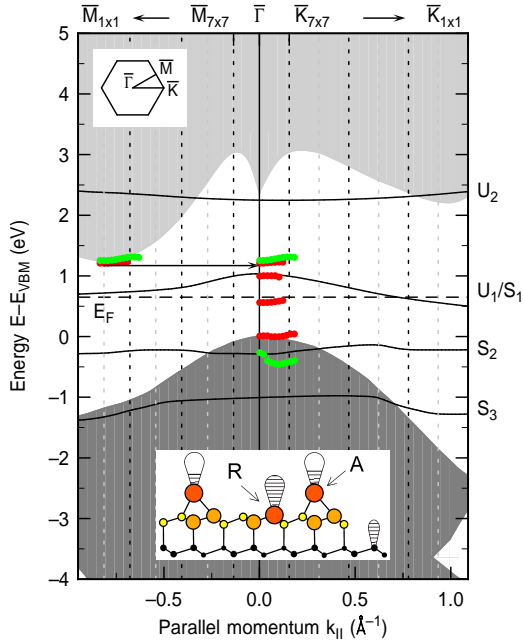


Abbildung 4.23: Das erweiterte Zonenschema der Si(111) 7×7 Oberflächenbandstruktur aus Abbildung 2.7 mit eingezeichneten Datenpunkten der verschiedenen Zustände in der experimentellen Messrichtung $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{K}$, wie sie in den vorhergehenden Abschnitten diskutiert wurden. Die roten Datenpunkte wurden aus Spektren mit IR Anregelaserpuls gewonnen, die grünen aus Spektren mit grünem Anregelaserpuls. Zusätzlich sind die verschiedenen 7×7 Brillouin-zonen eingezeichnet. Die Daten des Leitungsbandminimums sind zusätzlich mit dem dreifachen Durchmesser der 7×7 Oberflächenbrillouinzone in $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ Richtung projiziert.

des Auftretens des Photoemissionssignals vom Leitungsbandminimum mit dem Signal des unbesetzten Teils des Adatombands in Abhängigkeit von der Polarisation sowie der energetische Überlapp mit diesem Zustand machen eine indirekte Anregung aus dem Oberflächenzustand U_1 wahrscheinlich. Warum der verzögerte Anstieg des Leitungsbandsignals bei Anregung mit grünen Laserpulsen deutlicher ausfällt, ist allerdings unklar.

Die vorgeschlagene Anregung des Leitungsbandminimums durch Elektronen aus dem U_1 Adatomband wird untermauert durch die Zeitabhängigkeit der beiden Zustände. Die schnelle Thermalisierung der Elektronen im U_1 Band innerhalb einiger 100 fs nach optischer Anregung geht einher mit der Ausbildung der spektralen Signatur des Leitungsbandminimums. Die Relaxation der Elektronen zum Leitungsbandminimum geschieht dabei durch inelastische Streuung mit LO Phononen [40]. Da eine Winkelabhängigkeit der Lebensdauer der Leitungsbandelektronen nur für kurze Zeiten nach der optischen

Anregung beobachtet wird, muss diese hauptsächlich durch Intrabandstreuprozesse bedingt sein.

Nach Abbildung 4.14 und 4.19 weist der beobachtete Einbruch des Photoemissionssignal aus dem besetzten Teil des Adatombands S_1 nur eine schnell abklingende Komponente auf. Diese schnelle Rückkehr des Photoemissionssignals korreliert etwa mit dem anfänglichen schnellen Abfall des Photoemissionssignals von Elektronen, die in den unbesetzten Teil des Adatombands U_1 und ins Leitungsband angeregt wurden. Auf kurzen Zeitskalen nach der optischen Anregung thermalisieren die angeregten Elektronen im U_1 und Leitungsband durch Streuung mit Elektronen im S_1 Band. Sobald alle Löcher im S_1 Band durch rekombinierte Elektronen gefüllt sind, steht Elektron-Elektron Streuung als effizienter Relaxationskanal nicht mehr zur Verfügung. Für die verbleibenden angeregten Elektronen im U_1 und Leitungsband bleibt daher nur die strahlende Rekombination mit Löchern im Valenzband oder die Rekombination durch Defektzustände, welche auf deutlich größeren Zeitskalen stattfindet und auch für andere Systeme beobachtet wurde [210].

Letztendlich müssen die Elektronen vom Leitungsbandminimum mit Löchern im Valenzband rekombinieren. Da sich das Valenzbandmaximum am $\bar{\Gamma}$ Punkt befindet, werden sich auch die Löcher dort sammeln. Die Rekombination ist also nur indirekt unter Phononenbeteiligung oder doch Umklappprozesse und möglich. Eine mögliche Phononenbeteiligung könnte die unterschiedlichen Zerfallskonstanten bei gekühlter Probe und Raumtemperatur erklären. Systematische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstanten der Photoemission vom Leitungsbandminimums könnten hier Klarheit verschaffen.

Die in Referenz [37] aufgestellte Vermutung, dass die in den SHG Messungen beobachtete langlebige Komponente entweder von der Rekombination von Elektronen aus dem Adatomband in das Volumen oder die Anregung von Elektronen ins Leitungsband durch indirekte Volumenübergänge und von dort Streuung in Adatomzustände stammt, kann damit teilweise bestätigt werden. Mit Hilfe der Wasserstoffadsorption konnte zwar die Anregung von Elektronen ins Leitungsband durch indirekte Volumenübergänge ausgeschlossen werden, jedoch weisen sowohl der Zerfall der Leitungsbandedelektronen als auch der von Elektronen aus dem U_1 Band Zeitkonstanten im Bereich von 100 ps auf.

In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit Zweiphotonen-Photoemission zusammengefasst. Für das S_1 Band direkt unterhalb des Fermineiveaus wurde die Position des Maximums aus den Spektren mit großer Abfragephotonenenergie wie in Abbildung 4.1 eingezeichnet, für das U_1 Band entsprechend das Maximum aus den Spektren mit niedriger Abfragephotonenenergie wie in Abbildung 4.2 oder 4.15. Nach Abbildung 4.1 ist keine direkte Beobachtung eines Aufspaltens dieses Bands zu erkennen, auch wenn die Maxima für unterschiedliche experimentelle Bedingungen bei unterschiedlichen Energien beobachtet werden, wie in Abbildung 4.23 angedeutet. Eine mögliche Aufspaltung muss daher kleiner als die Energieauflösung des Experiments sein, könnte aber durch ein starkes Überlappen der Subbänder verdeckt sein [137, 138]. Das U_1 Band scheint nach diesen Beobachtungen einen eher lokalisierten Charakter aufzuweisen, während Untersuchungen mit ARUPS eine Dispersion und ein Kreuzen des Fermineiveaus des S_1 Bandes aufgezeigt haben [119]. Eine Lokalisierung des U_1 Bands auf Teile der 7×7 Einheitszelle wurde jedoch auch in STM/STS Untersuchungen aufgezeigt [137, 138]. Des weiteren fällt für alle Zustände, die bis zu entsprechenden

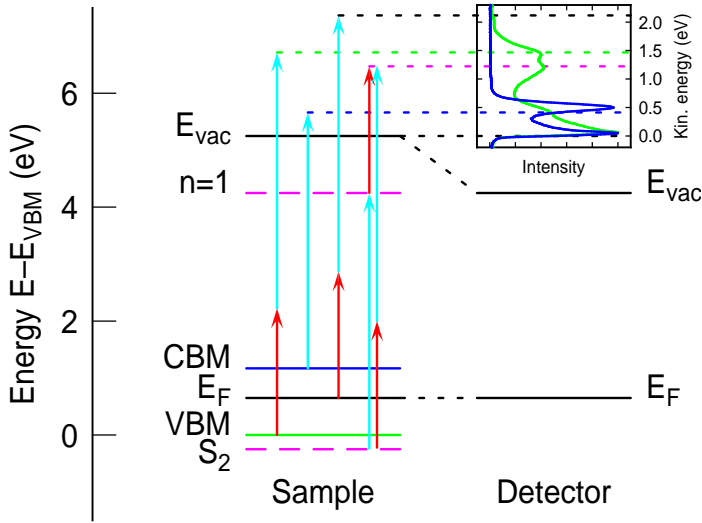


Abbildung 4.24: Anregungsschema und mögliche Zuordnung der Photoemissionssignale zu Anfangszuständen für ein Spektrum mit einer Photonenenergie der grünen Laserpulse von 2.22 eV und der UV Laserpulse von 4.49 eV wie in Abbildung 4.7 (rechts). Die mögliche Ursache des Maximums bei einer kinetischen Energie von etwa 1.2 eV könnte sowohl direkte Zweiphotonen-Photoemission aus dem besetzten Restatomzustand S_2 als auch Photoemission aus dem Bildpotentialzustand $n = 1$ oder eine Mischung aus beidem sein.

Parallelimpulswerten zu beobachten sind (insbesondere VBM und CBM), auf, dass im Bereich des Randes der ersten 7×7 Brillouinzone ein Abknicken der jeweiligen Dispersion zu beobachten ist.

Für die Leitungsbandkante ist zusätzlich zur beobachteten Position des Photoemissionssignals die mit dem dreifachen Durchmesser der 7×7 Oberflächenbrillouinzone in $\bar{\Gamma} \rightarrow \bar{M}$ Richtung projiziert Position markiert. Offenbar entspricht die Position des Leitungsbandminimums in der projizierten Volumenbandstruktur genau der Grenze einer Brillouinzone der 7×7 Rekonstruktion. Durch einen Umklapp Prozess ist so die Translation des CBM zum $\bar{\Gamma}$ Punkt der ersten 7×7 Brillouinzone möglich.

Es verbleibt weiterhin die Frage, warum kein direkter Nachweis der Existenz von Bildpotentialzuständen auf der Si(111) 7×7 Oberfläche erbracht werden konnte. Auch die Literatur liefert keine Hinweise, dass jemals Bildpotentialzustände an dieser Oberfläche beobachtet wurden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass das der Photoemission aus dem besetzten Restatomzustand S_2 zugeordnete Maximum der Abbildungen 4.4 (ganz oben) und 4.7 (rechts) tatsächlich Photoemission eines Bildpotentialzustands darstellt. Im Rahmen der zeitlichen Auflösung dieses Experiments wurde keine messbare Lebensdauer dieses Zustands nachgewiesen. Hingegen konnte, wie in Abbildung 4.23 dargestellt, eine endliche Dispersion dieses Maximums ermittelt werden. Möglicherweise

liegt bei der verwendeten Photonenenergie eine (nahezu) resonante Anregung aus dem S₂ Band vor, die auch das scheinbare Abknicken der Dispersion in Abbildung 4.23 erklären könnte. Durch Optimierung der Parameter des Experiments auf die Beobachtung der Photoemission bei höheren kinetischen Energien und gleichzeitiger Verbesserung der zeitlichen Auflösung sollte diese offene Frage zu klären sein. In diesem Falle würde es sich bei den dargestellten Ergebnissen um den ersten Nachweis von Bildpotentialzuständen auf der Si(111)7×7 Oberfläche handeln. In Abbildung 4.24 ist die mögliche Ursache des beobachteten Maximums für die zwei möglichen Anregungspfade dargestellt. Aufgrund der Energie relativ zur Vakuumkante handelt es sich gegebenenfalls wohl um den $n = 1$ auf Si(111)7×7. Die Lebensdauer, die sich in der hier verwendeten Terminologie bei negativen Verzögerungszeiten in den zeitabhängigen Spektren bemerkbar machen würde, lässt sich aufgrund der zeitlichen Auflösung mit Sicherheit auf $\tau_{n=1} \leq 50$ fs festlegen. Da die komplette Rydbergserie von Bildpotentialzuständen resonant mit dem projizierten Leitungsband des Siliziumfestkörpers sein muss, sind die zu erwartenden Zerfallsraten deutlich größer als bei Lage in der projizierten Volumenbandlücke, da Elektronen auch elastisch aus der Oberflächenregion verschwinden können. So verwundert es nicht, dass die auf Si(100) beobachtete Resonanz des ersten Bildpotentialzustands eine Lebensdauer von nur etwa 10 fs aufweist [234].

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der, meines Wissens nach, ersten Untersuchungen von Si(111)7×7 mit zeit- und winkelaufgelöster 2PPE dargestellt. Durch die Variation von unterschiedlichen Parametern des Experiments konnten fünf Beiträge in den 2PPE Spektren identifiziert werden. Davon liegen drei, das Valenzbandmaximum (VBM), der Adatomzustand S₁ und der Restatomzustand S₂, unterhalb des Fermi-niveaus und haben damit besetzte Anfangszustände. Die verbleibenden Zustände, das Leitungsbandminimum (CBM) und der ebenfalls durch die Adatome induzierte Zustand U₁, haben unbesetzte Anfangszustände oberhalb des Fermi-niveaus. Durch die Wahl der Photonenenergie des Abfragelaserpulses zu einem Wert knapp unterhalb der Austrittsarbeit der Si(111)7×7 Oberfläche konnte der Untergrund durch direkte Einphotonen-Photoemission gegenüber den Zweiphotonenprozessen wirksam unterdrückt werden, wodurch ein exzellentes Signal-zu-Rausch-Verhältnis für die unbesetzten Zustände erreicht wurde.

Die vorgestellten Ergebnisse weisen in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen mittels STM/STS [137, 138] darauf hin, dass der unbesetzte Teil des Adatombands U₁ in einem Teil der 7×7 Einheitszelle lokalisiert ist. Innerhalb einiger 100 fs nach optischer Anregung relaxiert die heiße Elektronenverteilung innerhalb des U₁ Bands. Durch den Vergleich mit 2PPE Spektren von der hydrierten Si(111)7×7 Oberfläche konnte gezeigt werden, dass Elektronen aus dem U₁ Band in das Leitungsband gelangen, wo sie zum Leitungsbandminimum relaxieren.

Sowohl das U₁ Band als auch das Leitungsband weisen extrem langlebige Komponenten im Zerfall der Elektronenpopulation auf. Systematische Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen könnten Hinweise auf den Beitrag von Phononen zum Zerfall der Population insbesondere der Elektronen aus dem Leitungsband liefern. Ins-

besondere könnte bei Temperaturen unterhalb 20 K die in STS Studien aufgedeckte Bandlücke [137, 138] zwischen dem besetzten und unbesetzten Teil der Adatombänder zu beobachten sein.

5 Impulsauflösendes Elektronenflugzeitspektrometer

Leistungsfähige Elektronenspektrometer sind eine Grundvoraussetzung für Photoemissionsexperimente. Ein Elektronenspektrometer besteht grundsätzlich aus zwei Teilen. Der erste Teil ist der so genannte Analysator, der einen dispersiven Einfluss auf die in einer Ladungswolke enthaltenen Elektronen ausübt, d. h. er trennt die unterschiedlichen Energien in einer bestimmten Weise. Es folgt der Detektor zum Nachweis der Elektronen. Je nach Konzept erfolgt der Nachweis im Rahmen der Auflösung bei fester Energie und festem Emissionswinkel oder es wird ein gewisser Bereich an Energien und Emissionswinkel parallel erfasst.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei grundsätzlich unterschiedliche Typen von Elektronenspektrometer verwendet. Beide repräsentierten für ihre jeweilige Art den momentanen Stand der Technik. In diesem Kapitel soll der Fokus auf das im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute und in Betrieb genommene Elektronenflugzeitspektrometer und seine Eigenschaften gelegt werden. Der verwendete *delay-line* Detektor wurde in einer fruchtbaren Kooperation mit der Gruppe von Prof. Dr. Horst Schimdt-Böcking (Goethe-Universität Frankfurt am Main) und der Firma RoentDek für die Verwendung in unserem Spektrometer angepasst und optimiert. Einen Überblick über einen Teil der Eigenschaften wurde schon in der Bachelorarbeit von Frau A. Spende gegeben [235], mit der ein Teil der Arbeiten zur endgültigen Charakterisierung des Spektrometers gemeinsam durchgeführt wurde.

5.1 Grundlegende Eigenschaften und Aufbau des Flugzeitspektrometers

Grundsätzlich existieren zwei völlig unterschiedliche Konzepte, um die Energie von Elektronen oder anderen geladenen Teilchen zu bestimmen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Teilchen durch wohldefinierte statische elektromagnetische Felder in ihrer Bewegung zu manipulieren und damit letztlich Rückschlüsse auf deren ursprünglichen Bewegungszustand zu ziehen. Hemisphärische Elektronenanalysatoren bilden die heutzutage wohl prominentesten Vertreter dieser Art. Auch hier wurde ein solcher Analysator zur Kontrolle und Gegenprobe der mit dem neuen Spektrometer gewonnenen Daten genutzt. Die Eigenschaften dieses Spektrometers wurden schon in Abschnitt 3.1 zusammengefasst. Die Energieselektion oder -analyse erfolgt durch zwei konzentrisch angeordnete Halbkugeln unterschiedlichen Durchmessers, die auf unterschiedlichen Potentialen liegen. Ein Elektron, welches durch die vorgeschaltete Elektronenlinse auf den Eintrittsspalt des Analysators abgebildet wird, wird nur dann auf den Austrittsspalt abgebildet, wenn es die passende kinetische Energie, die so genannte Passenergie, besitzt. Bei herkömmlichen

hemisphärischen Elektronenanalysatoren gewinnt man ein Energiespektrum, indem typischerweise bei fester Passenergie die Vorbeschleunigung variiert wird, d. h. die Vorbeschleunigung wird so eingestellt, dass Elektronen der gewünschten kinetischen Energie die Hemisphären passieren können. Heutzutage erlauben diese Analysatoren die parallele Erfassung sowohl eines gewissen Energie- wie auch eines Parallelimpulsbereichs. Ermöglicht wird dies durch die Abbildungseigenschaften der verwendeten Elektronenlinsen. Diese sind beispielsweise in der Lage, Elektronen, die die Probe unter dem gleichen Winkel verlassen auf einen festen Ort am Ausgang des Analysators abzubilden. Zusätzlich entfernt man den bei herkömmlichen hemisphärischen Analysatoren vorhandenen und für die Energieauflösung wichtigen Austrittsspalt. Folglich können Elektronen in einem gewissen Intervall um die Passenergie den Analysator passieren. Zusammen mit einem zweidimensionalen Detektor, beispielsweise in Form einer Anordnung von Mikrokanalplatten (MCP¹) zur Vervielfachung der Elektronen, einem folgenden Leuchtschirm und einer nachgeschalteten CCD² Kamera, erlauben sie die Erfassung eines Teils der Oberflächenbandstruktur in einer einzelnen Messung. Der Parallelimpulsbereich ist dabei allerdings auf eine feste Richtung in der Oberflächenebene beschränkt.

Die zweite Möglichkeit besteht darin Elektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien aufgrund ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten zu trennen. Dafür lässt man die Elektronen über eine feldfreie Strecke definierter Länge driften und misst die dafür benötigte Flugzeit. Ein wesentlicher Vorteil von Flugzeitspektrometern liegt darin, dass keinerlei Impuls- oder Energieselektion stattfindet. Je nach Design können nahezu alle von einer Oberfläche in den Raumwinkel 2π emittierten Elektronen erfasst und nachgewiesen werden. Die Transmission ist daher prinzipiell immer besser als bei elektrostatischen Analysatoren. Die Flugzeitmessung stellt vermutlich die prinzipiell einfachste Methode dar, um die kinetische Energie eines Teilchens zu ermitteln und ist im Gegensatz zur Ablenkung in elektromagnetischen Feldern nicht auf geladene Teilchen beschränkt. Es existiert allerdings eine andere, vermutlich ebenso einschneidende, Beschränkung dieser Methode. Eine Grundvoraussetzung für die Flugzeitmessung ist ein wohldefinierter Startzeitpunkt. Insbesondere für die Photoelektronenspektroskopie schließt dies die Verwendung einer kontinuierlichen Anregung, beispielsweise durch Dauerstrichlaser (cw³) oder Gasentladungslampen, kategorisch aus. Im Falle der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission stellt dies allerdings keine wirkliche Einschränkung dar, da hier für die gewünschte Zeitauföösung, die oftmals im Bereich einiger zehn Femtosekunden und darunter liegt, typischerweise Femtosekundenlaserpulse zum Einsatz kommen.

Aufgrund des einfachen Prinzips und der schon damals erreichbaren respektablen Zeitauföösung von 500 ps, wurden Flugzeitspektrometer schon sehr früh zur Messung der kinetischen Energie in Photoemissionsexperimenten eingesetzt [236]. Im herkömmlichen Flugzeitspektrometer erfolgt nach dem Passieren der Driftstrecke die Detektion der Elektronen und damit verbunden die Messung der Flugzeit durch ein *Channeltron* oder aufgrund der besseren Zeitauföösung durch ein kleines MCP ohne Ortsauflösung. Durch eine Erweiterung dieses Konzepts auf einen ortsauflösten Nachweis der Elektronen am Ende der Driftstrecke ergibt sich hier die Möglichkeit, den Emissionswinkel und damit

¹Englisch: micro-channel plate

²Englisch: charge-coupled device

³Englisch: continuous wave

den Parallelimpuls der Elektronen zu bestimmen. Im Gegensatz zu elektrostatischen Elektronenspektrometern bedeutet dies allerdings, dass der volle Parallelimpuls und nicht nur die Komponente in einer durch das Spektrometer festgelegten Richtung gemessen wird. Erste Versuche nutzten dabei einen Elektronendetektor der aus einer MCP Anordnung gefolgt von 64 Einzelanoden zum parallelen Nachweis der Elektronen bestand [208]. Dieser sehr leistungsfähige Aufbau besaß den Nachteil sehr aufwändig und kostenintensiv zu sein. Die gesamte Elektronik zum Auswerten der Signale der Einzelanoden musste in gleicher Anzahl wie die Anoden bereitstehen. Einen ähnlich leistungsfähigen, aber wesentlich ressourcenschonenderen Ansatz verspricht das Konzept der *delay-line* Detektoren (DLD) [237, 238]. Diese Detektoren wurden entwickelt und zuerst eingesetzt in Spektroskopieexperimenten von langsamen Rückstoßionen (u. a. COLTRIMS⁴) in der Gruppe von Prof. Dr. Horst Schimdt-Böcking [239–241].

5.1.1 Elektronenspektrometer im Vergleich

Elektronenspektrometer stellen bis heute immer einen an den jeweiligen Einsatzbereich angepassten Kompromiss in Bezug auf ihre Eigenschaften dar. Wichtige Kriterien für die Qualität eines Elektronenspektrometers sind:

- Transmission
- Energieauflösung
- Akzeptanzwinkel und Winkelauflösung
- Signal-zu-Rausch Verhältnis
- Betrieb bei Dauerstrichanregung

Hemisphärische Elektronenanalysatoren mit herkömmlichem Detektor, d. h. einem (evtl. auch mehreren) Channeltron bieten je nach Größe der Halbkugeln gute Energie- und Winkelauflösungen bei gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis und sind kompatibel mit Dauerstrichanregung. Eine gute Energie- und Winkelauflösung geht hier notwendigerweise mit einer kleinen Transmission und einem kleinen Akzeptanzwinkel einher.

Der Einsatz von ortsauflösenden Detektoren in Form eines Leuchtschirms mit CCD Kamera in Kombination mit hemisphärischen Elektronenanalysatoren führt zu einer Erhöhung der Transmission und des Akzeptanzwinkels. Eine gute Energieauflösung ist weiterhin gegeben. Die Winkelauflösung wird maßgeblich von den Abbildungseigenschaften der Elektronenlinse bestimmt. Bedingt durch die Art des Elektronennachweises leidet typischerweise das Signal-zu-Rausch Verhältnis. Da der Parallelimpuls prinzipbedingt nur in einer Oberflächenrichtung aufgelöst werden kann, werden zugunsten von Energie- und Impulsauflösung in dieser Richtung Elektronen mit einer Impulskomponente senkrecht zu dieser Richtung durch eine Apertur weitgehend unterdrückt. Dadurch sind diese Spektrometer in Bezug auf die mögliche Transmission bzw. Akzeptanz(raum)winkel Flugzeitspektrometern unterlegen.

Wie oben bereits erwähnt, schließen Flugzeitanalysatoren generell die Nutzung von Dauerstrichanregung aus. Durch die Verwendung von Channeltrons oder MCPs zum

⁴Englisch: cold target recoil-ion momentum spectroscopy

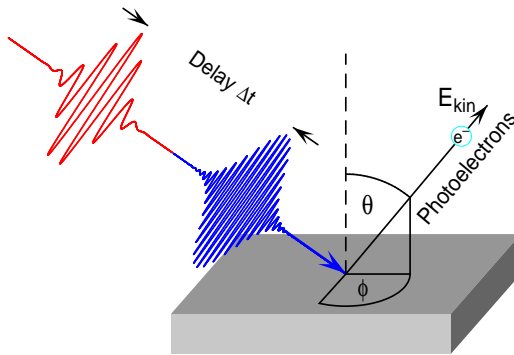


Abbildung 5.1: Geometrie eines typischen zeit- und winkelaufgelösten 2PPE Experiments.

Elektronennachweis ist ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis gegeben. Die Transmission hängt, genauso wie Akzeptanzwinkel und Winkelaufösung, von der Driftstrecke im Vergleich zur Größe des Detektors ab. Die Energieaufösung wird von der Genauigkeit der Zeitmessung bestimmt, hängt aber zusätzlich von der Driftstrecke ab. Durch Verlängerung der Driftstrecke sind prinzipiell beliebige Energie- und Winkelauföslungen zu erreichen. Gleichzeitig sinkt aber neben der maximal möglichen Repetitionsrate der Akzeptanzwinkel und dadurch bedingt die Transmission.

Leuchtschirme mit CCD Kameras sind aufgrund der langsamen Ansprechzeiten ungeeignet für den Einsatz in Flugzeitspektrometern. Die Entwicklung der *delay-line* Detektoren ermöglichte erstmals in wirtschaftlich vertretbarer Weise die Möglichkeiten eines Flugzeitspektrometers auszunutzen. Durch die erreichbare Zeitauföslung ist auch für Elektronen eine gute Energie- und Winkelauföslung bei moderaten Driftstrecken möglich. Bei entsprechender Geometrie, d. h. einem günstigen Verhältnis von Reflektorfläche zu Driftstrecke, ist ein großer Akzeptanzwinkel und damit eine hohe Transmission möglich. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist auch bei dieser Art von Detektor sehr gut.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch die Kombination eines *delay-line* Detektors mit hemisphärischem Analysator und damit einhergehend eine Steigerung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses möglich ist. Dieses lässt sich jedoch auch bei Verwendung von Leuchtschirm und CCD Kamera erheblich steigern, indem einzelne Ereignisse gezählt werden. Heute verfügbare Kameras verfügen über ausreichend hohe Bildwiederholraten und Empfindlichkeiten, sind allerdings relativ teuer. Der Rechenaufwand zur Verarbeitung der Daten in Echtzeit ist darüber hinaus nicht zu unterschätzen.

5.1.2 Vorüberlegungen zum Design des Flugzeitspektrometers

Zeit- und winkelaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission hat sich als eine leistungsfähige Technik zur Untersuchung der Elektronendynamik in Festkörpern und an deren Oberflächen etabliert. In konventionellen Photoemissionsexperimenten werden winkelaufgelöste Untersuchungen realisiert, indem die Probe relativ zum Spektrometer gedreht wird.

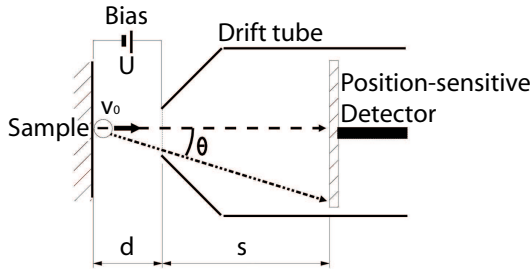


Abbildung 5.2: Prinzipieller Aufbau des Elektronenflugzeitspektrometers.

Dabei darf die Probe idealerweise nur um den Pivot der Aufhängung gedreht werden. Für jeden Emissionswinkel erhält man auf diese Weise ein Energiespektrum. Verfälscht sind diese oftmals dadurch, dass sich neben dem relativen Winkel zwischen Probe und Spektrometer auch der Winkel zwischen Probe und eingestrahlttem Licht ändert. Die Einführung von hemisphärischen Analysatoren in Kombination mit ortsauflösenden Detektoren war eine wesentliche Erleichterung für winkelaufgelöste Photoemissionsexperimente [242, 243]. Für eine vollständige Ausmessung der Oberflächenbandstruktur muss die Probe allerdings immer noch um ihre Oberflächennormale rotiert werden (Winkel ϕ in Abbildung 5.1). Demgegenüber bieten Flugzeitanalysatoren in Kombination mit ortssensitiven Detektoren die Möglichkeit die volle Oberflächenbandstruktur in einer einzigen Messung zu erfassen [244].

Für die Photoelektronenspektroskopie bei niedrigen kinetischen Energien der Elektronen, wie es typisch für Zweiphotonen-Photoemissionsexperimente ist, hat das ideale Elektronenspektrometer eine gute Energie- und Winkelauflösung bei hohem Akzeptanzwinkel und hoher Transmission. Bei gegebener Zeitauflösung, hängen Energie- und Winkelauflösung eines Flugzeitspektrometers nur von der Länge der Driftstrecke ab. Da durch die Verwendung von Femtosekundenlaserpulsen die Energieauflösung letztlich durch die Bandbreite der Laserpulse (typischerweise einige zehn Millielektronenvolt) begrenzt ist, ist hier ein Kompromiss zu Gunsten des höheren Akzeptanzbereichs bei kurzen Driftstrecken möglich. Da Elektronen mit einer kinetischen Energie von einem Elektronenvolt für die Überwindung einer Driftstrecke von zehn Zentimetern Länge etwa 170 ns benötigt, ist die Repetitionsrate des Experiments auch bei kurzen Driftstrecken auf wenige MHz beschränkt. Um die gewünschten Eigenschaften des Spektrometers an die jeweiligen experimentellen Bedingungen anpassen zu können, wurde ein Design mit variabler Driftstrecke gewählt. Die mechanische Konstruktion des hier beschriebenen Flugzeitspektrometers geht zurück auf eine Kooperation mit Dr. P. Feulner von der TU München [245].

5.1.3 Aufbau des Spektrometers

Um für Elektronen mit kinetischen Energien bis etwa 10 eV eine Energieauflösung von 10 meV und gleichzeitig einen möglichst großen Raumwinkel abzudecken, wurde ein Design des Flugzeitspektrometers mit variabler Driftstrecke gewählt. Dies erlaubt es, je nach den Anforderungen des spezifischen Experiments, den durch das Verhältnis von Detektorgröße zu minimaler Driftstrecke bestimmten maximalen Raumwinkel auszuschöpfen oder auch für Elektronen mit relativ hohen kinetischen Energien eine respektable Energieauflösung zu erhalten.

Um die Elektronen möglichst gut von äußeren Feldern abzuschirmen, wurden sämtliche Bauteile innerhalb der Flugröhre auf Erdpotential gelegt. Eine zusätzliche Graphitierung aller Oberflächen garantiert dabei eine homogene Austrittsarbeit aller in der Flugröhre befindlichen Teile. Die Flugröhre selber ist aus Aluminium gefertigt und auf der Innenseite mit einem Sägezahnprofil zur Unterdrückung von Sekundärelektronen versehen. Auf die zylinderförmige Röhre ist ein Deckel mit integrierter Spitze und einer Öffnung von 10 mm Durchmesser aufgesetzt. Diese Öffnung ist mit einem feinmaschigen ebenfalls graphitierten Gitter versehen, um Felddurchgriffe in die Flugröhre zu verhindern und gleichzeitig eine ebene Potentialfläche gegenüber der Probe zu realisieren.

Das Flugzeitspektrometer wurde so aufgebaut, dass es auf einen DN150 CF Flansch montiert werden kann. Bedingt durch die Geometrie von Flugröhre und Detektor und dem maximalen Hub des verwendeten Membranbalgs von 200 mm ist die Flugstrecke nominell etwa von 40 bis 240 mm variabel einstellbar. Das komplette Spektrometer ist mit einem weiteren Membranbalg (Hub 50 mm) zur Feinausrichtung an der Kammer befestigt. Dadurch kann das Spektrometer wahlweise auch komplett aus dem Zentrum der UHV Kammer zurückgezogen werden.

Abbildung 5.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Elektronenflugzeitspektrometers. Elektronen verlassen die Probe mit einer ihrer kinetischen Energie entsprechenden Geschwindigkeit v_0 . Durch die im Allgemeinen unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer zusammen mit einer möglichen extern angelegten Spannung werden die Elektronen auf der Strecke d zwischen Probe und Spektrometer beschleunigt. Nach Eintritt in das Spektrometer driften die Elektronen feldfrei entlang der Strecke s bis zum Detektor. Die Driftröhre selber ist ebenso wie das Abschlussgitter des Detektors graphitbeschichtet, um eine homogene Austrittsarbeit aller in der Driftröhre befindlichen Komponenten und damit Feldfreiheit zu gewährleisten. Nachdem die Elektronen das Abschlussgitter des Detektors passiert haben, werden sie durch die an der Vorderseite der folgenden MCP Anordnung anliegende Hochspannung beschleunigt und durch die MCP in Chevron Anordnung verstärkt. Anschließend werden sie erneut beschleunigt und treffen letztlich auf die mäanderförmig gespannten Drähte der Anode des *delay-line* Detektors.

5.1.4 Funktionsprinzip des delay-line Detektors

Hier soll ein kurzer Überblick über das Funktionsprinzip von *delay-line* Detektoren im Allgemeinen und des hier verwendeten DLD40 (RoentDek) gegeben werden. Details finden sich beispielsweise in Referenz [246]. *Delay-line* Detektoren zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie eine hohe Ortsauflösung bieten und bei entsprechendem

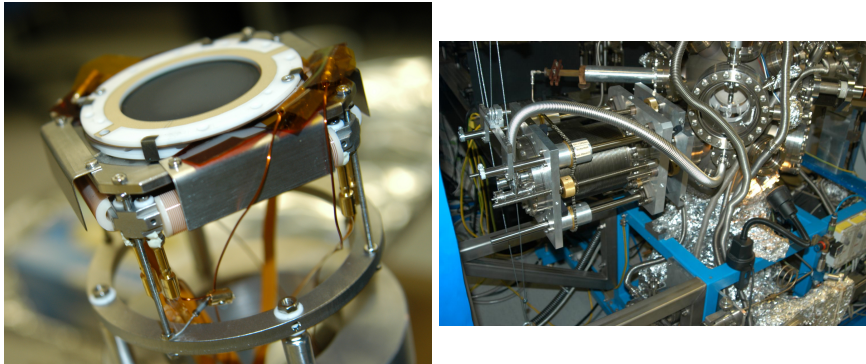


Abbildung 5.3: Links: *Delay-line* Detektor DLD40 (RoentDek). Rechts: Flugzeitspektrometer an der ZAPES UHV Kammer.

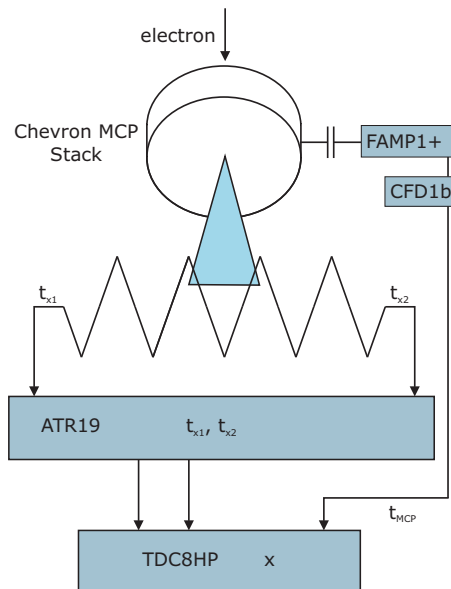


Abbildung 5.4: Funktionsprinzip des *delay-line* Detektors, wie er hier verwendet wird.

Anodendesign multihitfähig sind, d. h. mehrere Ereignisse pro Laserzyklus verarbeiten können. Eine Schemazeichnung der Funktionsweise ist in Abbildung 5.4 für eine einzelne *delay-line* dargestellt. Ein Elektron erreicht nach Durchlaufen der Driftstrecke den mit einem graphitierten und geerdeten Gitter abgeschlossenen Detektor. Um die Nachweiseffizienz für Elektronen zu erhöhen, liegt die Vorderseite der MCP Anordnung zur Vorbeschleunigung der Elektronen auf positiver Hochspannung von typisch 200 bis 300 V. Durch die MCPs in Chevron Anordnung werden einfallende Elektronen zu einer Ladungswolke vervielfacht. Diese wird von den hinter der MCP Anordnung gespannten Anodendrähten, die auf höherem Potential als die Rückseite der MCP Anordnung liegt, aufgesammelt. Für jede Richtung der Positionsbestimmung (zwei für die Kreuzanode, drei für die Hexanode) ist ein Signal- mit einem Referenzdraht in einer Lecheranordnung gespannt. Deren Enden laufen zu gegenüberliegenden Ecken der Anode und werden von dort zu einer Vakuumdurchführung fortgesetzt. Der Signaldraht liegt dabei gegenüber dem Referenzdraht auf einem einige zehn Volt höheren Potential. Als Folge wird ein Großteil der Ladungswolke von den Windungen des Signaldrahtes aufgesammelt. Der Stromunterschied zwischen Signal- und Referenzleitung wird nach der Vakuumdurchführung in einen kurzen Spannungspuls gewandelt, der eine Höhe von einigen mV und eine Breite von etwa 1-2 ns aufweist. Nachdem der Spannungspuls durch einen schnellen Breitbandvorverstärker verstärkt und einen *constant-fraction discriminator* (beides integriert in ATR19, RoentDek) digitalisiert wurde, wird seine Ankunftszeit relativ zu einem Triggersignal in einem Achtekanal *time-to-digital converter* (TDC8HP, RoentDek) mit einer Auflösung von < 100 ps (*least-significant bit* 25 ps) registriert. Dies geschieht für beide gegenüberliegenden Enden einer *delay-line* und für alle Richtungen der Positionsbestimmung (zwei bei Kreuzanode, drei bei Hexanode). Der als Triggersignal dienende Spannungspuls wird kapazitiv an der MCP Anordnung abgegriffen und nach der Vakuumdurchführung in einem separaten Vorverstärker (FAMP1+, RoentDek) und *constant-fraction discriminator* (CFD1b, RoentDek) geformt und ebenfalls im *time-to-digital converter* registriert.

Die räumliche Position entlang einer *delay-line* ist proportional zu dem Unterschied der Ankunftszeiten an den gegenüberliegenden Enden des Drahtes. Für eine Richtung x ergibt sich die Position relativ zur Detektormitte nach

$$x = c_{\text{eff}} ((t_{x_1} - t_{\text{MCP}}) - (t_{x_2} - t_{\text{MCP}})). \quad (5.1)$$

c_{eff} ist dabei die effektive Signalausbreitungsgeschwindigkeit senkrecht zu den Wicklungen der mäanderförmig gespannten Anodendrähte, die je nach Form und Größe der Anode etwa 1 mm/ns beträgt. Bei der Kreuzanode sind die Drähte für die beiden Richtungen 90° gegeneinander verdreht, bei der Hexanode beträgt Winkel zwischen den drei Richtungen jeweils $\pm 120^\circ$. Die erzeugte Ladungswolke verbreitert sich im Bereich zwischen MCP und Anode und trifft daher mehrere Windungen einer *delay-line*. Durch die Überlappung der Signale von den einzelnen Windungen und Interpolation des Schwerpunktes ist die Ortsauflösung nicht durch den Windungsabstand der Anodendrähte begrenzt, sondern durch das Produkt aus Zeitaufölung Δt und der effektiven Signalausbreitungsgeschwindigkeit c_{eff}

$$\Delta r = c_{\text{eff}} \Delta t. \quad (5.2)$$

Bei Annahme einer Zeitauflösung von etwa $\Delta t = 150$ ps (siehe unten) und $c_{\text{eff}} \approx 1$ mm/ns ergibt sich eine Ortsauflösung von $\Delta r \approx 0.2$ mm.

Ein drittes Drahtpaar in der Hexanode ermöglicht gegenüber der Kreuzanode eine verbesserte Rekonstruktion von Informationen, die beispielsweise durch dicht aufeinander folgende Elektronen nicht registriert wurden, und ermöglicht damit eine verbesserte Multihitfähigkeit [247].

Bisher wurde nur diskutiert, wie aus den vier Ankunftszeiten der Spannungssignale von den *delay-lines* (t_{x_1} , t_{x_2} , t_{y_1} , t_{y_2}) und dem Triggersignal vom MCP t_{MCP} der Auftreffort eines Elektrons auf dem Detektor bestimmt werden kann. Das Zeitsignal vom MCP geht dabei allerdings nicht explizit in die Positionsbestimmung ein. Da die Länge einer *delay-line* konstant ist, ist folglich auch die Summe der Laufzeiten $t_{x_1} + t_{x_2}$ über diese Strecke konstant und damit gilt für die Position entlang einer *delay-line* weiterhin $x = c_{\text{eff}}(t_{x_1} - t_{x_2})$, wie unmittelbar aus Gleichung 5.1 folgt. Wenn aber im Multihitbetrieb ein Teil der Informationen fehlt, kann mit Hilfe des MCP Signals trotzdem die Position bestimmt werden.

Es fehlt nach wie vor die Bestimmung der Flugzeit. Gemessen wurde nur der Ankunftszeitpunkt eines Elektrons am Detektor in Form des Zeitsignals t_{MCP} . Um die Startzeit der Elektronen an der Probe zu bestimmen, wird das Signal einer schnellen Photodiode im Strahlengang des Lasers genutzt. Dieses wird ebenfalls nach Digitalisierung durch einen *constant-fraction discriminator* vom *time-to-digital converter* registriert. Die Flugzeit wird nun aus der Zeitdifferenz von Photodioden- und MCP Signal bestimmt. Diese Zeitdifferenz enthält allerdings noch einen beliebigen, aber konstanten, *offset* zum tatsächlichen Startzeitpunkt eines Elektrons von der Probe aufgrund der Position der Diode im Strahlengang, Kabellängen und der elektronischen Verarbeitung des Signals. Zur Bestimmung dieses *offsets* wird das von an der Probe gestreuten Photonen im Detektor erzeugte Signal genutzt. Aufgrund der Genauigkeit der Zeitmessung (siehe Abschnitt 5.1.5), wird auch die Laufzeit des Lichts von der Probe zum Detektor in Abhängigkeit von der eingestellten Driftstrecke berücksichtigt ($1/c_0 \approx 33$ ps/cm).

Um einzelne Ereignisse möglichst klar unterscheiden zu können, wird der verwendete Achtkanal *time-to-digital converter* TDC8HP in einem Gruppierungsmodus betrieben. Eine Gruppe besteht dabei aus Zeitsignalen, die nach *GroupRangeStart* (hier -1500 ns) und vor dem *GroupRangeEnd* (hier 500 ns), die relativ zum Triggerzeitpunkt definiert sind, registriert werden. Die Zeiten der beiden Parameter sind dabei so gewählt, dass alle zu einem Ereignis gehörenden Signale registriert werden. Außerdem wird eine *TriggerDeadTime* (hier 510 ns) definiert, so dass innerhalb der aktuellen Gruppe kein neuer Trigger mehr ausgelöst werden kann, sondern nur als Ereignis im Triggerkanal gezählt werden. Auftretende Multihits können anhand der Anzahl an Signalen in den einzelnen Kanälen innerhalb einer Gruppe identifiziert und, falls gewünscht, aussortiert werden.

5.1.5 Grundlagen der Flugzeitspektrometrie und Eigenschaften des Spektrometers

Um Informationen über die Energie und den Emissionswinkel oder den Parallelimpuls eines von einer Festkörperoberfläche emittierten Elektrons durch eine ortssensitive

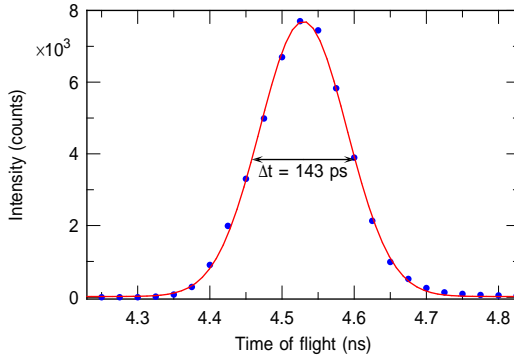


Abbildung 5.5: Durch an der Probe gestreute Photonen erzeugtes Signal im *delay-line* Detektor. Berücksichtigt wurden Ereignisse in einer zentralen, 10 mm durchmessenden, Region des Detektors. An die blau eingezeichneten Datenpunkte wurde eine Gaußfunktion angepasst (rote Linie). Daraus lässt sich die Halbwertsbreite ablesen, welche als Abschätzung für die Genauigkeit der Zeitmessung Δt herangezogen wird.

Flugzeitmessung zu erhalten, müssen auch die im Allgemeinen vorhandenen Potentialunterschiede zwischen Probe und Detektor berücksichtigt werden. Bei den im hier beschriebenen Design verwendeten Aufbau, lässt sich das elektrische Feld, welches auf der Strecke d zwischen Probe und dem Eintrittsgitter des Spektrometers (vgl. Abbildung 5.2) herrscht, in guter Näherung als das homogene Feld eines Plattenkondensators beschreiben. Aufgrund der niedrigen auftretenden kinetischen Energien von maximal einigen Elektronenvolt, ist eine nicht-relativistische Beschreibung der Elektronenbewegung ausreichend. Der Laser regt Elektronen im Schnittpunkt der Verbindungsachse von Probe und Spektrometer mit der Probenoberfläche an. Der Impuls der Elektronen lässt sich in je eine Komponente senkrecht \vec{p}_\perp und eine parallel \vec{p}_\parallel zur Oberfläche zerlegen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit möge die Oberflächennormale in z Richtung orientiert sein. Dann ist $\vec{p}_\perp = p_\perp \vec{e}_z$. Durch die Beschleunigung im homogenen Feld zwischen Probe und Spektrometer wird nur die senkrechte Komponente geändert, da die Kraft nur in Richtung der senkrechten Komponente des Elektronenimpulses wirkt $\vec{F} = \dot{\vec{p}} = \dot{\vec{p}}_\perp$. Für die kinetische Energie des Elektrons beim Verlassen der Probe gilt damit

$$E_{\text{kin}} = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} = \frac{1}{2m_0} (\vec{p}_\parallel + \vec{p}_\perp)^2 = \frac{1}{2m_0} \left(\vec{p}_\parallel^2 + \vec{p}_\perp^2 + \underbrace{\vec{p}_\parallel \cdot \vec{p}_\perp}_{=0} \right) = E_{0,\parallel} + E_{0,\perp}. \quad (5.3)$$

Wenn $v_{0,\perp} = p_\perp/m_0$ die normale Komponente der Geschwindigkeit bei Eintritt in das elektrische Feld ist, so lautet die Bewegungsgleichung für den Bereich zwischen Probe und Analysator

$$z_1(t) = v_{0,\perp} t + \frac{a}{2} t^2. \quad (5.4)$$

Dabei ist $a = F/m_0 = \frac{-eU_{\text{eff}}}{m_0 d}$ die durch das elektrische Feld hervorgerufene Beschleunigung und $U_{\text{eff}} = \Delta\Phi + U_{\text{bias}}$ die effektive Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer. Die benötigte Flugzeit für diesen Bereich lautet

$$t_1 = -\frac{v_{0,\perp}}{a} + \sqrt{\frac{v_{0,\perp}^2}{a^2} + \frac{2d}{a}}. \quad (5.5)$$

Für den feldfreien Bereich innerhalb der Driftröhre ist die Geschwindigkeit konstant, die Bewegungsgleichung hat also die einfache Form

$$z_2(t) = v_{1,\perp} t. \quad (5.6)$$

Dabei ist $v_{1,\perp} = \sqrt{v_{0,\perp}^2 + 2da}$ die Geschwindigkeit, die das Elektron beim Eintritt in das Spektrometer hat. Es folgt die für diesen Bereich benötigte Flugzeit

$$t_2 = \frac{s}{\sqrt{v_{0,\perp}^2 + 2da}}, \quad (5.7)$$

wenn s die Länge der Driftstrecke ist.

Die gesamte Flugzeit ergibt sich als die Summe der Teilflugzeiten zu

$$t_{\text{ges}} = -\frac{v_{0,\perp}}{a} + \sqrt{\frac{v_{0,\perp}^2}{a^2} + \frac{2d}{a}} + \frac{s}{\sqrt{v_{0,\perp}^2 + 2da}}. \quad (5.8)$$

Mit den Abkürzungen $\alpha = a^{-1}$ und $f = 2d + s$ lässt sich die Flugzeit schreiben in der Form

$$t_{\text{ges}} = -\alpha v_{0,\perp} + \frac{f + \alpha v_{0,\perp}^2}{\sqrt{v_{0,\perp}^2 + 2da}}. \quad (5.9)$$

Im Experiment wird die Flugzeit gemessen. Daraus soll die kinetische Energie des Elektrons beim Verlassen der Probe bestimmt werden. Gleichung 5.9 lässt sich in ein Polynom dritten Grades in $v_{0,\perp}$ umformen:

$$v_{0,\perp}^3 + \left(\frac{a}{2}t_{\text{ges}} + \frac{d-f}{t_{\text{ges}}}\right)v_{0,\perp}^2 + 2dav_{0,\perp} + da^2t_{\text{ges}} - \frac{af^2}{2t_{\text{ges}}} = 0 \quad (5.10)$$

Aus Gleichung 5.10 lassen sich nach Umformung in die reduzierte Form durch Anwendung der Cardanischen Formeln [248] die Lösungen für $v_{0,\perp}$ bestimmen. Daraus gewinnt man die Impulskomponente der Elektronen für die Bewegung entlang der Oberflächennormalen $p_{\perp} = m_0 v_{0,\perp}$.

Für die Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen beim Verlassen der Probe muss noch die Bewegung parallel zur Oberfläche betrachtet werden. Wie oben schon erwähnt, ist diese Komponente vom elektrischen Feld zwischen Probe und Spektrometer unbeeinflusst, die parallele Komponente des Elektronenimpulses bleibt also erhalten. Diese erhält man aus dem gemessenen Auftreffort der Elektronen relativ zur Spektrometerachse $\vec{r} = \sqrt{x^2 + y^2}\vec{e}_r$ und der Flugzeit t_{ges} zu

$$\vec{p}_{\parallel} = m_0 \frac{\vec{r}}{t_{\text{ges}}}. \quad (5.11)$$

Die gesamte kinetische Energie ergibt sich nach Gleichung 5.3 damit zu

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_0}{2} \frac{\vec{r}^2}{t_{\text{ges}}^2} + \frac{m_0}{2} v_{0,\perp}^2. \quad (5.12)$$

Für die Bestimmung der Oberflächenbandstruktur sind weiterhin die Komponenten des Impulses bzw. des Wellenvektors k in der Oberflächenebene $\vec{p}_{\parallel} = \hbar \vec{k}_{\parallel} = p_x \vec{e}_x + p_y \vec{e}_y$ von Interesse. Diese ergeben sich analog zu Gleichung 5.11 zu

$$\begin{aligned} p_x &= \hbar k_x = m_0 \frac{x}{t_{\text{ges}}} = \sqrt{2m_0 E_{\text{kin}}} \sin \theta \cos \phi \\ p_y &= \hbar k_y = m_0 \frac{y}{t_{\text{ges}}} = \sqrt{2m_0 E_{\text{kin}}} \sin \theta \sin \phi \\ p_{\parallel} &= \hbar k_{\parallel} = \hbar \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = m_0 \frac{r}{t_{\text{ges}}} = m_0 \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{t_{\text{ges}}} = \sqrt{2m_0 E_{\text{kin}}} \sin \theta. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Die Verknüpfung mit Azimut ϕ und Polarwinkel θ im Probenkoordinatensystem wie in Abbildung 5.1 ist ebenfalls angegeben.

Um die Leistungsfähigkeit des Spektrometers zu beurteilen, ist es notwendig die Energie- und Impulsaufölung abzuschätzen. Da der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und den bestimmenden Parametern relativ komplex ist, ist eine Abschätzung der sich daraus ergebenden Energieaufölung schwierig. Da der Abstand zwischen Probe und Spektrometer d typischerweise klein ist gegen die Driftstrecke s und zusätzlich nur eine geringe Potentialdifferenz zwischen Probe und Spektrometer herrscht, kann man die Energieaufölung für die Näherung $a \rightarrow 0$ betrachten. Damit vereinfacht sich Gleichung 5.12 zu

$$E_{\text{kin}} \approx \frac{m_0}{2} \frac{r^2}{t_{\text{ges}}^2} + \frac{m_0}{2} \frac{(d+s)^2}{t_{\text{ges}}^2} = \frac{m_0}{2} \frac{r^2 + l^2}{t_{\text{ges}}^2}. \quad (5.14)$$

Dabei wurde die Gesamtdriftstrecke mit $l = d + s$ bezeichnet. Nach Gleichung 5.1 ist die Genauigkeit in der Bestimmung des Auftreffortes wiederum an die Genauigkeit der Zeitmessung gekoppelt. Das Zeitsignal bewegt sich mit etwa $\frac{2}{3} c_{\text{vac}}$ entlang der Anodendrähte. Durch die mäanderförmige Anordnung der Drähte ergibt sich eine effektive Propagationsgeschwindigkeit im Bereich von mm/ns. Nimmt man die gleiche Präzision der Zeitmessung an wie für die Flugzeitmessung, so ist der dadurch verursachte Fehler in der Ortsbestimmung vernachlässigbar. Durch die variable Flugstrecke und einen sehr präzise einstellbaren Versub ($\Delta l \approx 10^{-5}$ m) lässt sich die Unsicherheit in der absoluten Flugstrecke durch eine Serie von Messungen bei unterschiedlichen Driftstrecken s und ansonsten gleichen Bedingungen nahezu eliminieren. Die Energieaufölung wird also letztendlich bestimmt durch die Genauigkeit der Zeitmessung Δt

$$\Delta E_{\text{kin}} \approx \sqrt{\left(\frac{dE_{\text{kin}}}{dt}\right)^2 \Delta t^2} = \sqrt{\frac{8E_{\text{kin}}^3}{m_0} \frac{\Delta t}{l}}. \quad (5.15)$$

Die Impulsaufölung ergibt sich nach den Gleichungen 5.11 und 5.2 und unter Ausnutzung von $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_0}$ zu

$$\Delta k_{\parallel} = \sqrt{\left(\frac{dk_{\parallel}}{dr}\right)^2 \Delta r^2 + \left(\frac{dk_{\parallel}}{dt}\right)^2 \Delta t^2} = k_{\parallel} \sqrt{c_{\text{eff}}^2 + \frac{2E_{\text{kin}}}{m_0} \frac{\Delta t}{l}}. \quad (5.16)$$

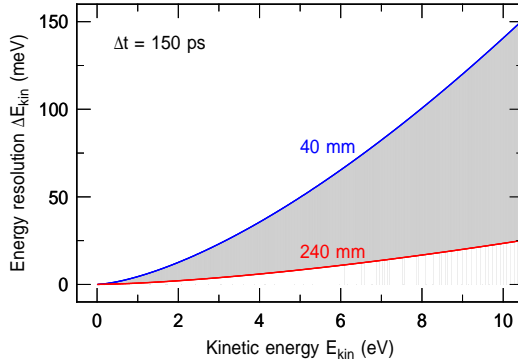


Abbildung 5.6: Abhängigkeit der Energieauflösung von der kinetischen Energie der Elektronen für den möglichen Bereich der einstellbaren Driftstrecken und einer konservativen Abschätzung der Zeitauflösung von $\Delta t = 150 \text{ ps}$.

Energie- und Impulsauflösung hängen also neben der kinetischen Energie und dem Parallelimpuls der nachzuweisenden Elektronen im Wesentlichen von der Genauigkeit der Zeitmessung Δt und der Länge der Flugstrecke ab. Bei dem realisierten Design des Flugzeitspektrometers lässt sich die Driftstrecke s über einen Bereich von etwa 40 bis 240 mm variieren. Dazu addiert sich der Abstand d zwischen Probe und Spektrometer von etwa 5 mm.

Die Zeitauflösung wurde wie folgt bestimmt: Durch diffuse Streuung an der Probe gelangen Photonen auf den Detektor, lösen in den MCPs Elektronen aus und können als Signal nachgewiesen werden. Da die zeitlich Länge der Laserpulse klein gegen die elektronisch erreichbare Zeitauflösung ist und folglich keine dadurch verursachte Verbreiterung des Signals zu erwarten ist, eignet sich die Breite des Photonensignals als gute Abschätzung für die Genauigkeit der Zeitmessung Δt . Dieses wird gleichzeitig zur Bestimmung des Zeitnullpunkts genutzt.

In Abbildung 5.5 ist das durch an der Probe diffus gestreute Photonen erzeugte Signal dargestellt. Aus der an dieses Signal angepassten Gaußfunktion lässt sich die Halbwertsbreite ablesen zu $\Delta t = 143 \text{ ps}$. Dieser Wert repräsentiert eine obere Schranke für die Zeitauflösung, da das Signal der Photonen zugunsten einer besseren Statistik über einen Durchmesser von 10 mm im Zentrum des Detektors integriert wurde. Da der nominelle Abstand von Probe und Spektrometer auf das mögliche Minimalmaß von etwa 40 mm eingestellt war und der nutzbare Durchmesser des DLD40 etwa 38 mm beträgt, folgt, dass Photonen, die den Detektor am Rand treffen eine etwa 10 % größere Flugstrecke zurücklegen als Photonen, die den Detektor im Zentrum treffen. Dies führt zu einer Verbreiterung des Photonensignals, die bei der Ermittlung des Wertes nicht berücksichtigt wurde. Der angegebene Wert von etwa 150 ps stellt damit eine obere Abschätzung für die Genauigkeit der Zeitmessung dar. Aus den angegebenen Werten folgt gleichzeitig der maximale Akzeptanzwinkel des Flugzeitspektrometers von $\theta_{\text{max}} \approx \pm 25^\circ$.

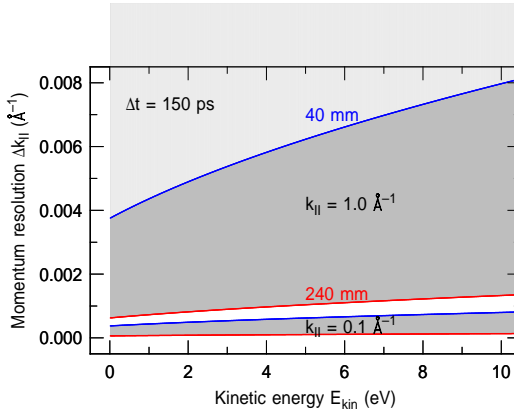


Abbildung 5.7: Abhängigkeit der Parallelimpulsauföung von der kinetischen Energie für den möglichen Bereich der einstellbaren Driftstrecken und einer konservativen Abschätzung der Zeitauföung von $\Delta t = 150 \text{ ps}$ und der daraus folgenden Ortsauföung von $\Delta r = 0.2 \text{ mm}$. Die Abhängigkeit ist für zwei verschiedene Parallelimpulswerte von $k_{||} = 0.1$ und $k_{||} = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ abgebildet.

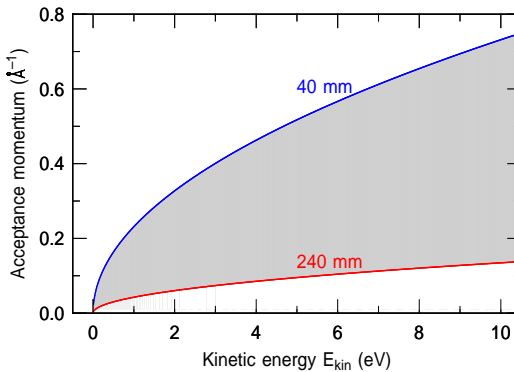


Abbildung 5.8: Abgedeckter Parallelimpulsbereich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für den einstellbaren Bereich an Driftstrecken.

Eine konservative Abschätzung der möglichen Genauigkeit in der Flugzeitmessung ergibt demnach $\Delta t = 150$ ps. In Abbildung 5.6 ist die aus dieser Zeitauflösung folgende Energieauflösung in Abhängigkeit von der kinetischen Energie dargestellt. Der Bereich zwischen den zwei Kurven deckt dabei die möglichen Einstellungen für die Driftstrecke ab. Da die in zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemission Experimenten auftretenden kinetischen Energien typischerweise unter 5 eV, liegen, ist demnach selbst bei kürzester Driftstrecke die Energieauflösung mit maximal 50 meV meistens ausreichend. Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission Experimente profitieren nicht notwendigerweise von einer wesentlich besseren Energieauflösung, da die spektrale Bandbreite von Femtosekundenlaserpulsen typischerweise im Bereich von 10 – 50 meV liegt.

Die Ortsauflösung ergibt sich mit $\Delta t = 150$ ps nach Gleichung 5.2 ungefähr zu $\Delta r \approx 0.2$ mm. Sie ist leicht unterschiedlich für die beiden Richtungen des *delay-line* Detektors, da die effektiven Propagationsgeschwindigkeiten c_{eff} für die beiden Anodenrichtungen nicht völlig identisch sind. In Abbildung 5.7 ist die Abhängigkeit der Parallelimpulsauflösung von der kinetischen Energie für die möglichen Werte der Driftstrecke dargestellt. Da die Auflösung des Parallelimpulses nach Gleichung 5.16 neben der kinetischen Energie und der Driftstrecke auch vom Parallelimpuls selbst abhängt, ist die Abhängigkeit für zwei verschiedene Werte von k_{\parallel} dargestellt.

Für typische Energien eines Photoelektrons in einem Zweiphotonen-Photoemission Experiment von beispielsweise $E_{\text{kin}} = 1$ eV folgt damit eine Energieauflösung von $\Delta E_{\text{kin}} \approx 5$ meV selbst bei kürzester Flugstrecke. Die Parallelimpulsauflösung bleibt dabei unterhalb von $\Delta k_{\parallel} \approx 5 \text{ mÅ}^{-1}$ für alle Parallelimpulswerte $k_{\parallel} \leq 1 \text{ Å}^{-1}$.

Wie weiter oben schon angemerkt, beträgt der maximale Akzeptanzwinkel des Flugzeitspektrometers etwa 23° . Dieser verringert sich geometrisch bedingt mit größer werdender Driftstrecke. Interessanter als der Akzeptanzwinkel für das Ausmessen von Bandstrukturen ist jedoch der zugängliche Parallelimpulsbereich eines Elektronenspektrometers. In Abbildung 5.8 ist die Abhängigkeit des abgedeckten Parallelimpulsbereichs von der kinetischen Energie der Elektronen für die verschiedenen Einstellungen der Driftstrecke dargestellt.

Nutzt man die Verschiebmöglichkeit des Flugzeitspektrometers aus, so lässt sich die Genauigkeit der Zeitmessung noch erheblich steigern. Abbildung 5.9 zeigt die Position des Photonensignals aufgetragen gegen den relativen Verschieb des Detektors. Durch die Mittelung über Messungen bei unterschiedlichen Driftstrecken ergibt sich eine Genauigkeit in der Zeitmessung von

$$\begin{aligned} \Delta c &= \sqrt{|c_0^2 - c_{\text{exp}}^2|} \approx 6 \times 10^7 \text{ m/s} \\ \Delta t &\approx \frac{\Delta l}{c_0} \Delta c \approx 70 \text{ ps} \end{aligned} \quad (5.17)$$

Generation von Spektren und Erhaltung des Phasenraumvolumens

In herkömmlichen Flugzeitspektrometern wird oftmals ein Vielkanalzähler eingesetzt, um die Flugzeitspektren aufzunehmen. Abhängig von der gemessenen Flugzeit wird der Zähler des entsprechenden Kanals bei jedem Ereignis erhöht. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist ein Spektrum bestehend aus der Kanalnummer und der entsprechenden Anzahl von registrierten Ereignissen. Die Kanäle haben typischerweise die gleiche

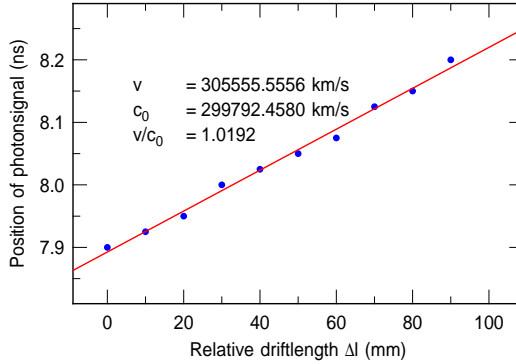


Abbildung 5.9: Veränderung der Position des Photonsignals als Funktion des Spektrometerverschubs. Die Steigung der an die Daten angepassten linearen Funktion gibt die inverse Lichtgeschwindigkeit. Die Abweichung zum Literaturwert [249] beträgt nur etwa 2 %.

Breite. Durch eine lineare Transformation gewinnt man aus diesem Spektrum ein Flugzeitspektrum, bestehend aus den diskreten Flugzeitwerten und der zugehörigen Anzahl von Ereignissen. Um letztendlich ein Energiespektrum zu bekommen, müssen die Flugzeiten in die entsprechenden kinetischen Energiewerte umgerechnet werden. Die Transformation entspricht also der Operation

$$N(t) \rightarrow N(E). \quad (5.18)$$

Selbst im einfachen feldfreien Fall ist der Zusammenhang zwischen Flugzeit und kinetischer Energie nach Gleichung 5.14 nicht-linear. Um die Konstanz des Phasenraumvolumens zu gewährleisten, müssen die Intensitäten entsprechend skaliert werden

$$N(E)dE = N(t)dt \Rightarrow N(E) = N(t) \left| \frac{dt}{dE} \right|. \quad (5.19)$$

Mit den oben eingeföhrten Abkürzungen lautet der Umrechnungsfaktor

$$\left| \frac{dt}{dE} \right| = \left| \frac{1}{\sqrt{8}m_0} \left[\frac{4\alpha}{\sqrt{ad + E_{\text{kin}}/m_0}} + \frac{f + 2\alpha E_{\text{kin}}/m_0}{(ad + E_{\text{kin}}/m_0)^{3/2}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{E_{\text{kin}}/m_0}} \right] \right|. \quad (5.20)$$

Im feldfreien Fall vereinfacht sich dieser zu

$$\left| \frac{dt}{dE} \right| = \left| -\sqrt{\frac{m_0 l^2}{8E_{\text{kin}}^3}} \right|. \quad (5.21)$$

Für das hier verwirklichte Konzept der Flugzeitmessung muss jedoch **keine Umskalierung** der Intensitäten vorgenommen werden. Dies erklärt sich daraus, dass die Generierung von Spektren anders erfolgt, als zuvor beschrieben. Für jedes den Detektor

erreichende Elektron werden zunächst fünf Zeitpunkte relativ zu einem Trigger (MCP Signal) durch den TDC8HP gemessen. Alle Zeitkoordinaten werden nun für jedes Ereignis in einem *list-mode file* mit der durch den TDC8HP bestimmten Genauigkeit von 25 ps gespeichert. Erst bei der Datenanalyse werden daraus Spektren in den gewünschten Koordinaten generiert. Aus den zwei zu einer *delay-line* gehörenden Signalen kann beispielsweise der Auftreffort für diese Richtung bestimmt werden. Aus dem Zeitunterschied des kapazitiv am MCP abgegriffenen Signals und des Spannungssignals von der Photodiode wird unter Berücksichtigung des von Photonen im Detektor erzeugten Signals die Flugzeit bestimmt. Zur Erstellung eines Spektrums werden die Ereignisse nach den gewünschten Kriterien in ein Spektrum einsortiert. Das *binning* mit der gewünschten Kanalbreite für jede Koordinate erfolgt also erst zur Auswertzeit. Möchte man ein Energiespektrum aus den Daten erstellen, so wird zu jedem Ereignis zunächst die im Rahmen der Messgenauigkeit, welche nochmals unter der zuvor bestimmten Zeitauflösung liegt, exakte Energie errechnet. Anschließend wird es in das Spektrum einsortiert. Die Erhaltung des Phasenraumvolumens ist dabei automatisch garantiert. Das gleiche gilt auch für andere Koordinatentransformationen, wie beispielsweise eine Transformation der Parallelimpulskomponenten in Polardarstellung.

5.2 Impulsaufgelöste Untersuchungen an Cu(100)

In diesem Abschnitte soll die Leistungsfähigkeit des neuen ortsauflösenden Flugzeitspektrometers anhand eines Zweiphotonen-Photoemission Experiments demonstriert werden. Als Probe wurde die Cu(100) Oberfläche gewählt, die ein einfaches und wohldefiniertes 2PPE Spektrum aufweist. Dieses besteht aus Bildpotentialzuständen, die in vergangenen Arbeiten unserer Gruppe intensiv untersucht wurden und deren Eigenschaften weitgehend verstanden sind [23–25, 28, 29]. Die Wellenfunktionen der Bildpotentialzustände sind hauptsächlich im Vakuum vor der Oberfläche lokalisiert. Dadurch sind die Eigenschaften denen eines freien Elektrons sehr ähnlich und weisen nahezu perfekte Rotationssymmetrie auf.

5.2.1 Bildpotentialzustände auf Metalloberflächen

Bildpotentialzustände stellen eine Klasse normalerweise unbesetzter elektronischer Zustände an der Grenzfläche zweier Materialien unterschiedlicher Polarisierbarkeit, die durch ihre makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ charakterisiert werden, dar. Sie wurden 1964 erstmals W.T. Sommer an der Oberfläche von flüssigem Helium beobachtet, jedoch noch nicht als solche gedeutet [250].

Das Potential eines freien Elektrons, welches ein neutrales Edelgasatom der Polarisierbarkeit α polarisiert, skaliert für große Abstände $\propto -\alpha/r^4$. Im Falle eines Festkörpers hat das aus der Superposition der atomaren Potentiale resultierende Potential die Form des klassischen Bildpotentials. Dieses wurde zunächst von Cole und Cohen [251] sowie Shikin [252] diskutiert. Das Bildpotential kann geschrieben werden wie das Potential eines wasserstoffähnlichen Atoms mit der Ladung Ze

$$V(z) = E_{\text{vac}} - \frac{Ze^2}{z}. \quad (5.22)$$

Dabei ist z der Abstand des Elektrons von der Oberfläche, E_{vac} das Vakuumniveau, und $Z = \frac{1}{4} \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}$. Da das Bildpotential ein Elektron nur senkrecht zur Oberfläche bindet, kann sich das Elektron parallel zur Oberfläche nahezu frei bewegen. Daher lassen sich Bildpotentialzustände eindimensional beschreiben. Für Festkörper mit negativer Elektronenaffinität liegt das Leitungsbandminimum E_{CBM} oberhalb der Vakuumenergie E_{vac} und Elektronen können zwischen der Potentialbarriere an der Oberfläche und dem attraktiven Bildpotential gefangen werden. Da das Potential formal dem radialen Potential eines wasserstoffähnlichen Ions mit Kernladung Z entspricht, bildet sich eine Rydbergserie von normalerweise unbesetzten elektronischen Oberflächenzuständen mit Bindungsenergien

$$E_n = E_{\text{vac}} - \frac{Z^2 Ry}{(n+a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (5.23)$$

Dabei ist n die Quantenzahl, a der Quantendefekt [253, 254] und $Ry = m_0 c^2 \alpha^2 / 2 = 13.6 \text{ eV}$ die Rydbergkonstante. Der Anteil der Wellenfunktion für die Bewegung parallel zur Oberfläche ist durch ebene Wellen gegeben. Die Gesamtenergie setzt sich damit zusammen aus der Bindungsenergie des Bildpotentialzustands nach Gleichung 5.23 und der Energie der Bewegung parallel zur Oberfläche

$$E_n(k_{\parallel}) = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} k_{\parallel}^2 = E_n + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_x^2 + k_y^2). \quad (5.24)$$

Dabei beschreibt $m^* = m_0 \cdot m_{\text{eff}}^{\parallel}$ die effektive Masse des Elektrons für die Bewegung parallel zur Oberfläche, die im Allgemeinen von der Quantenzahl n abhängt. Die Dispersion der Bildpotentialzustände ist folglich durch Rotationsparaboloide gegeben, wie in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Abweichungen von der Dispersion eines freien Elektrons resultieren aus dem Überlapp der Wellenfunktion des Bildpotentialelektrons mit dem Volumen, welcher von der Größe der Bandlücke und deren relativer Lage zu den Bildpotentialzuständen abhängt.

Die Existenz von Bildpotentialzuständen auf Metalloberflächen wurde zuerst von Echenique und Pendry vorhergesagt [253] und bestätigt durch Experimente mit inverser Photoemission [255, 256] und Zweiphotonen-Photoemission [43]. Metalle haben typischerweise eine sehr hohe Leitfähigkeit, daher gilt in guter Näherung $\epsilon \approx \infty$ und damit $Z = 1/4$. Folglich sind die Bindungsenergien deutlich größer im Bereich von 0.85 eV für den $n = 1$ Zustand bei verschwindendem Quantendefekt ($a = 0$).

Im Gegensatz zu anderen elektronischen Anregungen an Oberflächen weisen Elektronen in Bildpotentialzuständen relativ lange Lebensdauern auf, da ihre Wellenfunktionen hauptsächlich im Vakuum vor der Oberfläche lokalisiert sind. Die Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustände auf verschiedenen Oberflächen reichen von 10 bis 60 fs [13]. Im Allgemeinen tragen vier unterschiedliche Prozesse zur Zerfallsrate Γ_{tot} eines angeregten Elektrons bei [13, 257]

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{e-e}} + \Gamma_{\text{e-e}}^{\text{le}} + \Gamma_{\text{e-ph}} + \Gamma_{\text{e-def}}. \quad (5.25)$$

Dabei beschreibt $\Gamma_{\text{e-e}}$ die inelastische Elektron-Elektron Streuung, $\Gamma_{\text{e-e}}^{\text{le}}$ der elastische Elektronentransfer, $\Gamma_{\text{e-ph}}$ die Elektron-Phonon Streuung und $\Gamma_{\text{e-def}}$ die Streuung an Inhomogenitäten und Defekten. Die Dynamik von Elektronen in Bildpotentialzuständen

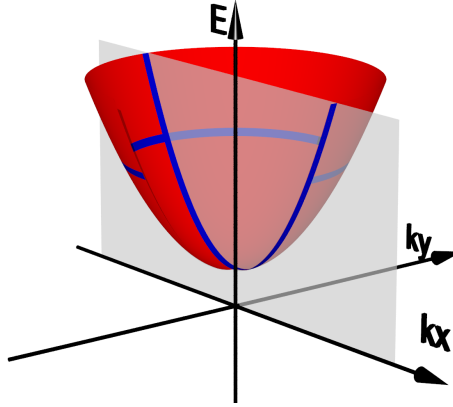


Abbildung 5.10: Da sich Elektronen in Bildpotentialzustände parallel zur Oberfläche nahezu frei bewegen können, hängt die Energie der Bewegung parallel zur Oberfläche quadratisch von den Parallelimpulskomponenten k_x und k_y ab. Die Bildpotentialzustände lassen sich also als Rotationsparaboloide im Energie-Impulsraum verstehen. Die blau eingefärbte Parabel in der E, k_x Ebene sowie der blau eingefärbte Kreis in der k_x, k_y Ebene stellen Schnitte für konstanten Wert einer Parallelimpulskomponente bzw. konstante Energie dar.

auf wohl präparierten Metalloberflächen, bei denen die Vakuumenergie in der Mitte der Bandlücke liegt, wie typisch für die (100) Oberflächen der Edelmetalle, wird allerdings dominiert durch inelastische Elektron-Elektron Streuung Γ_{e-e} durch die abgeschirmte Coulombwechselwirkung [215, 257]. Daher soll hier nur dieser dominante Beitrag diskutiert werden.

Der Zerfall von Elektronen aus Bildpotentialzuständen durch inelastische Elektron-Elektron Streuung lässt sich wiederum in drei wesentliche Beiträge zerlegen [215]

$$\Gamma_{e-e} = \Gamma_{\text{bulk}} + \Gamma_{\text{vac}} + \Gamma_{\text{int}}. \quad (5.26)$$

Ein Beitrag ist die lokale Wechselwirkung der Bildpotentialelektronen mit den Elektronen im Volumen Γ_{bulk} , der mit der Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im Metall skaliert. Zweitens trägt durch die Langreichweitigkeit des Bildpotentials umgekehrt auch die Wechselwirkung der Bildpotentialelektronen mit den evaneszenten Ausläufern der Wellenfunktionen von Volumen- und Oberflächenzuständen ins Vakuum Γ_{vac} zum Zerfall bei. Durch die reduzierte Abschirmung von Elektronen aufgrund der geringeren Dichte von Ladungsträgern an der Oberfläche kann die Wechselwirkung dort stark erhöht sein. Daher resultiert der dritte Beitrag Γ_{int} aus der nicht-lokalen Wechselwirkung von Elektronen an der Oberfläche.

Es wurde gezeigt, dass die Beiträge Γ_{vac} und Γ_{int} sich in manchen Fällen, wie im Falle der Cu(100) und Cu(111) Oberfläche, größtenteils gegenseitig aufheben [215, 258, 259]. In diesen Fällen dominiert der Volumenbeitrag Γ_{bulk} die totale Zerfallsrate. In diesen Fällen kann die inelastische Lebensdauer durch die so genannte *bulk penetration approxi-*

mation [254] abgeschätzt werden. Diese geht davon aus, dass die Lebensdauer invers mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $p = \int_{-\infty}^0 |\phi(z)|^2 dz$ des Elektrons im Metall skaliert. Diese Näherung ist durch den Zerfallsprozess motiviert, der durch die Wechselwirkung mit Elektronen des Metallvolumens stattfindet. Der nicht-lokale Charakter der abgeschirmten Coulombwechselwirkung wird völlig vernachlässigt. Sowohl die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Quantenzahl n [24] als auch von der Dicke einer Adsorbatschicht [260] konnte damit erfolgreich beschrieben werden.

Der Überlapp der Wellenfunktion mit dem Volumen p hängt von der energetischen Position des Bildpotentialzustands in der projizierten Bandlücke ab. Die Position minimalen Überlapps mit einigen Prozent ist in der Mitte der Bandlücke, während der Überlapp in Richtung der oberen und unteren Bandkante gegen 100 % strebt, da hier die Bildpotentialzustände mit Volumenzuständen entartet sind. Beispiele für beide Fälle stellen der $n = 1$ auf Cu(100) und Cu(111) dar, der etwa in der Mitte der projizierten Bandlücke auf Cu(100) bzw. dicht an der oberen Kante auf Cu(111) liegt. Auch wenn die *bulk penetration approximation* erfolgreich zur Vorhersage der Lebensdauern auf einzelnen Oberflächen eingesetzt wurde, lässt sie im Allgemeinen keinen Vergleich der Lebensdauern von verschiedenen Oberflächen zu. Beispielsweise unterscheidet sich der Überlapp des $n = 1$ auf Cu(100) und Cu(111) um den Faktor vier [261], während die gemessenen Lebensdauern mit 40 bzw. 18 fs sich nur um einen Faktor zwei unterscheiden [11, 22, 24, 31, 262, 263]. Ähnliche Unterschiede wurden für Ag(100) und Ag(111) gefunden [24, 44, 264, 265]. Diese können nur durch realistische Vielteilchenrechnungen erklärt werden, die auch andere Effekte wie den für den Zerfall zur Verfügung stehenden Phasenraum und die unterschiedliche Abschirmung der Coulombwechselwirkung berücksichtigen [266, 267]. Solche Rechnungen ermöglichen heutzutage die Vorhersage der Lebensdauern auf verschiedenen Metalloberflächen [13, 215].

Der bisher diskutierte Mechanismus zum Zerfall von Bildpotentialelektronen durch die Anregung von Elektron-Loch Paaren ins Metallvolumen (Interbandzerfall ins Volumen) stellt auf den (100) Oberflächen von Metallen am $\bar{\Gamma}$ Punkt den einzig möglichen Zerfallskanal dar. Für endliche Werte des Parallelimpulses k_{\parallel} müssen jedoch weitere Zerfallskanäle berücksichtigt werden. Für die Bildpotentialzustände auf Cu(100) wurde gezeigt, dass zum einen der Interbandzerfall selber eine Abhängigkeit vom Parallelimpuls besitzt [29]. Diese resultiert aus der Energie- und Impulsabhängigkeit der Elektron-Elektron Wechselwirkung und der Dispersion der Volumenbänder und führt zu einer k_{\parallel} Abhängigkeit der Wellenfunktion der Bildpotentialzustände senkrecht zur Oberfläche. In der gleichen Arbeit wurde weiterhin gezeigt, dass Intrabandstreuung, d. h. die Relaxation von Elektronen Richtung Bandboden, in vergleichbarer Größenordnung zur Zerfallsrate beiträgt. Dieser Prozess ist im Besonderen wichtig für den Zerfall von Löchern im besetzten intrinsischen Oberflächenzustand der (111) Oberflächen von Edelmetallen, der nahezu vollständig durch Intrabandstreuung bestimmt wird [268, 269]. Die Intrabandstreuung auf Metallen resultiert aus der gleichen Wechselwirkung wie die Interbandstreuung. Der aufgrund des geringen Energieaustauschs bei der Intrabandstreuung im Vergleich zur Interbandstreuung geringeren Stärke der abgeschirmten Coulombwechselwirkung sowie der geringeren Dichte an Endzuständen steht ein nahezu perfekter Überlapp der Wellenfunktion der Bildpotentialzustände für verschiedene

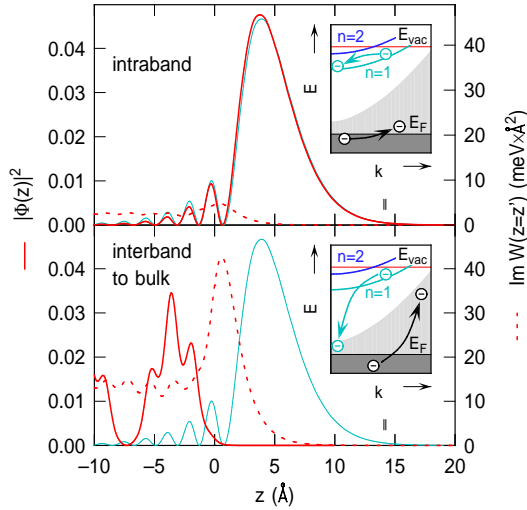


Abbildung 5.11: Imaginärteil der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung (rot gestrichelt) und Wahrscheinlichkeitsdichte von Anfangs- (cyan) und Endzustand (rot) für Intrabandzerfall (oben) und Interbandzerfall (unten) berechnet für typische Fälle des Zerfalls eines Bildpotentialelektrons aus dem $n = 1$ von Cu(100). Der Energieaustausch für die gezeigten Fälle beträgt 0.55 eV beim Intra- und 3.5 eV beim Interbandzerfall. Der Impulsaustausch beträgt in beiden Fällen 0.38 \AA^{-1} . Die Insets verdeutlichen die beiden unterschiedlichen Zerfallsprozesse. Aus Referenz [29].

Parallelimpulse k_{\parallel} entgegen. Dies führt zu einer vergleichbaren Größenordnung des Intrabandzerfalls aufgrund von Elektron-Elektron Wechselwirkung im Vergleich zur Interbandstreuung [29]. Beide Prozesse sind in Abbildung 5.11 illustriert. Ein dritter Prozess mit starker Parallelimpulsabhängigkeit wurde für Cu(100) entdeckt. Elektronen können quasi-elastisch zwischen verschiedenen Bildpotentialzuständen gestreut werden, d. h. mit sehr kleiner Energieänderung aber großem Impulsaustausch. Diese so genannte resonante Interbandstreuung trägt jedoch erst bei großen Werten von k_{\parallel} signifikant zur Populationsdynamik des $n = 1$ bei, wenn der $n = 1$ resonant mit dem Bandboden des $n = 2$ ist [28].

5.2.2 Präparation und Charakterisierung der Cu(100) Oberfläche

Der Cu(100) Einkristall ist einseitig poliert und auf 0.25° genau orientiert. Die kreisrunde Probe hat einen Durchmesser von 12 mm und eine Dicke von 1.5 mm. Ein Iridiumdraht des Querschnitts $0.7 \times 0.7 \text{ mm}$ ist auf die Rückseite der Probe punktgeschweißt. Dieser ist in einen Silberklotz geklemmt, welcher über eine Saphirscheibe thermisch an den Kühlfinger des Kryostaten gekoppelt aber elektrisch davon isoliert ist. Die Verwendung von Iridium garantiert eine hohe thermische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und mindert gleichzeitig den Wärmeverlust für hohe Temperaturen.

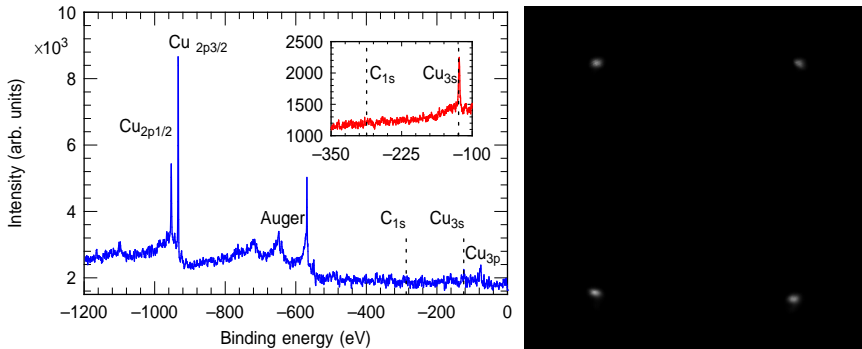


Abbildung 5.12: Links: XPS Spektrum der präparierten Cu(100) Oberfläche. Als Inset ist eine Ausschnittsvergrößerung des Bereichs um die Cu_{3s} und C_{1s} Maxima zu sehen. Das Fehlen eines C_{1s} Signals ist ein Zeichen dafür, dass die Kontamination durch Kohlenstoff vernachlässigbar ist. Rechts: LEED Aufnahme der gereinigten Cu(100) Oberfläche bei 81 eV. Deutlich ist die vierzählige Symmetrie der Oberfläche zu erkennen. Die Horizontale entspricht der winkelaufgelösten Richtung des hemisphärischen Elektronenanalysators.

Ein NiCr/NiAl (Chromel-Alumel, Typ K) Thermoelement ist in einen Molybdänring punktgeschweißt, der federnd um die Probe gelegt ist. Bei Kühlung durch flüssiges Helium werden Probentemperaturen von etwa 20 K erreicht. Von der Kühlmöglichkeit wurde im Rahmen dieser Experimente allerdings kein Gebrauch gemacht. Über ein an zwei Tantalstäben in der Nähe der Probenrückseite befestigtes Wolframfilament kann diese durch Wärmestrahlung und wahlweise Elektronenstoß geheizt werden. Ein Reflektor ist an einem der beiden Tantalstäbe befestigt und erhöht die Effizienz der Strahlungsheizung. Über eine elektrische Durchführung besteht die Möglichkeit, die Probe auf ein vorgegebenes elektrisches Potential zu legen. Im Normalfall ist die Probe geerdet. Für die Messungen mit dem Flugzeitspektrometer wurde die Probe zur Unterdrückung von Schwellenelektronen teilweise positiv vorgespannt.

Nach der Exposition der Probe an Luft wird diese nach dem Ausheizen der Kammer etwa 15 bis 25 Sputter-Ausheizzyklen zunächst mit Argon- später mit Neonionen bei Raumtemperatur unterworfen [217]. Zum Sputtern wird das Dosiersystem von den Pumpen getrennt und der Druck in der Ultrahochvakuumkammer wird durch Einlassen des jeweiligen Gases (einige 10^{-6} mbar) so eingestellt, dass die Probe bei einer Beschleunigungsspannung von 600 V und einer Stromdichte von etwa $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zehn Minuten mit Ionen beschossen wird. Nach Ende dieser Zeit wird das Dosiersystem von der UHV Kammer getrennt. Sobald der Druck hinreichend abgesunken ist ($p \lesssim 10^{-9}$ mbar), wird durch einen gesteuerten Heizzyklus die Probe bis 833 K geheizt und nach einminütiger Verweilzeit kontrolliert abgekühlt. Die tägliche Präparation besteht aus einem einzelnen solcher Zyklen.

Orientierung und mikroskopische Oberflächenrauigkeiten der Proben werden mit LEED, die Sauberkeit mittels LEED, XPS und Anhand der Linienbreiten der Bildpotentialzustände in den 2PPE Spektren kontrolliert [25]. In Abbildung 5.12 sind sowohl

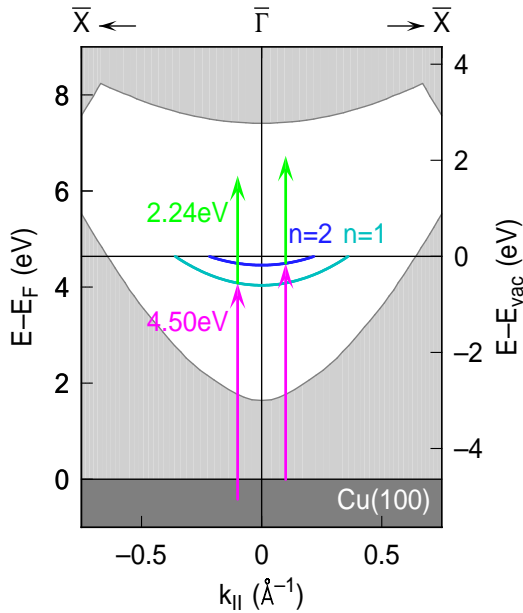


Abbildung 5.13: Oberflächenbandstruktur von Cu(100) mit Anregungsschema. Durch die verwendete UV Photonenenergie kann der $n = 2$ nur in der Nähe des Γ Punktes angeregt werden.

ein XPS Spektrum als auch eine LEED Aufnahme der gereinigten und präparierten Cu(100) Probe zu sehen.

Im XPS Spektrum ist keine Kontamination der Oberfläche durch Fremdelemente nachweisbar. Ebenso sind die Spots der LEED Aufnahme scharf auf einem untergrundsfreien Hintergrund zu sehen, was ebenfalls auf eine saubere und regelmäßige Oberfläche schließen lässt. Deutlich ist die vierzählige Symmetrie der Cu(100) Oberfläche zu erkennen. Die Probe ist nahezu perfekt mit den (010) und (001) Hauptachsen parallel zur horizontalen bzw. vertikalen Richtung orientiert.

5.2.3 Experimentelle Parameter

Die Eigenschaften und Möglichkeiten des neuen Spektrometers werden hier exemplarisch an einer zeitabhängigen 2PPE Messung diskutiert. Die Daten wurden dabei für Verzögerungszeiten zwischen -300 fs und 400 fs mit einer Auflösung von 6.67 fs (entsprechend einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$) aufgenommen. Jede Einzelmessung dauerte dabei 120 s. Der Abstand zwischen Probe und Eintrittsgitter des Spektrometers betrug 3 mm und die Driftstrecke innerhalb der abgeschirmten Flugröhre war auf das Minimalmaß von etwa 37.5 mm eingestellt. Zur Unterdrückung von durch Streuprozesse erzeugten langsamen Sekundärelektronen wurde die Probe auf $+0.8$ eV gegenüber Erdpotenti-

al und damit gegenüber dem Spektrometer vorgespannt (siehe Kapitel 3). Für eine möglichst hohe Zählrate bei gleichzeitig kleiner Wahrscheinlichkeit für Multihits wurde die Repetitionsrate des regenerativen Verstärkers zu 250 kHz gewählt. Werden im Mittel mehr als ein Elektron pro Laserzyklus ausgelöst, so ist eine Verbreiterung der gemessenen Energiespektren aufgrund von Raumladungseffekten zu erwarten [270]. Die Repetitionsrate des Lasers stellt folglich eine sinnvolle Obergrenze für die Anzahl von Photoelektronen pro Laserzyklus dar.

Werden pro Laserzyklus im Mittel $1/n$ Elektronen ausgelöst, so beträgt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von k Elektronen in einem Laserzyklus nach der Poissonverteilung

$$P_{\frac{1}{n}}(k) = \frac{n^{-k}}{k!} e^{-\frac{1}{n}}. \quad (5.27)$$

Damit lässt sich die Wahrscheinlichkeit für einen Multihit, d. h. das Auftreten von mehr als einem Elektron pro Laserzyklus, abschätzen zu

$$1 - \left(P_{\frac{1}{n}}(0) + P_{\frac{1}{n}}(1) \right) = \left(1 + \frac{1}{n} \right) e^{-\frac{1}{n}}. \quad (5.28)$$

Erreichen mehr als ein Elektron pro Laserzyklus den Detektor, so können nicht in allen Fällen die benötigten Informationen rekonstruiert werden, um ein Ereignis vollständig zu beschreiben [237]. D. h. bei zu großer Gesamtzählrate steigt die nutzbare Zählrate unterproportional. Dies ist ein weiterer Grund die Zählrate zulasten einer entsprechend längeren Messzeit zu begrenzen.

Die mittlere Leistung der zur Anregung der Bildpotentialzustände verwendeten UV Laserpulse betrug $P_{UV} \approx 5 \mu\text{W}$, die der photoemittierenden grünen Laserpulse $P_{GR} \approx 2.5 \text{ mW}$ bei einer Repetitionsrate von 250 kHz. Die Photonenenergie der UV Laserpulse wurde kleiner als die Austrittsarbeit der Cu(100) Oberfläche gewählt ($\Phi = 4.64 \text{ eV}$ [271]) zu $\hbar\omega_{UV} = 4.50 \text{ eV}$, um einen hohen Untergrund durch Einphotonen-Photoemission zu vermeiden. Als Folge kann der $n = 2$ Bildpotentialzustand nur in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ Punktes angeregt werden, wie in Abbildung 5.13 dargestellt. Damit war gleichzeitig die Photonenenergie der grünen Laserpulse auf $\hbar\omega_{GR} = 2.24 \text{ eV}$ festgelegt. Die Laserpulse werden kollinear unter einem Winkel von etwa 72° mit Hilfe eines konkaven Aluminiumspiegels einer Brennweite von 50 cm auf die Probe fokussiert. Zeitaufösung erhält man durch Verändern der relativen Weglängen von UV und grünen Laserpulsen. Die mögliche Auflösung des verwendeten Schrittmotors lässt dabei eine Kontrolle der Verzögerungszeit von $< 1 \text{ fs}$ zu. Positive Verzögerungszeiten bedeuten, dass die UV Laserpulse die Oberfläche vor den grünen Laserpulsen erreichen. Die aus den Daten gewonnene Breite der Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse betrug etwa 70 fs. Im zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse betrug die maximale mittlere Ereignisrate etwa 25 kHz. Im Mittel wird also nur bei jedem zehnten Laserzyklus ein Ereignis ausgelöst. Der Anteil von Multihits an der Gesamtzählrate lässt sich daher nach 5.28 abschätzen zu

$$1 - \left(P_{\frac{1}{10}}(0) + P_{\frac{1}{10}}(1) \right) = \left(1 + \frac{1}{10} \right) e^{-\frac{1}{10}} \lesssim 0.5 \%. \quad (5.29)$$

Multihits stellen hier also nur einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtzählrate. Die Dunkelzählrate betrug etwa 10 Hz über den gesamten Detektor. Diese hat allerdings

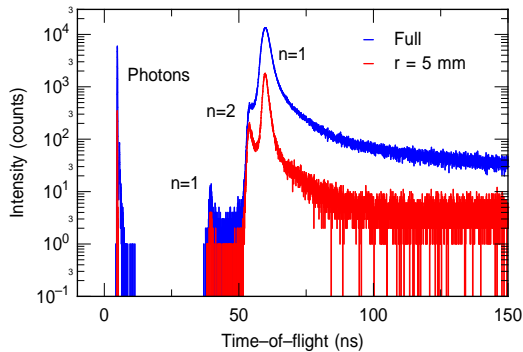


Abbildung 5.14: Logarithmische Darstellung von Flugzeitspektren der Cu(100) Probe bei einer Anregungsphotonenenergie von 4.50 eV und einer Abfragephotonenenergie von 2.24 eV aufgenommen über eine Integrationszeit von 120 s. Dargestellt sind Spektren für zwei verschiedene Integrationsbereiche bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse. Das blaue Spektrum enthält auf der gesamten Detektorfläche registrierte Signale während das rote Spektrum nur Signale eines zentralen Bereichs von 10 mm Durchmesser beinhaltet. Innerhalb von 10 ns nach dem Trigger wird das Signal von an der Probe gestreuten Photonen registriert. Die schnellsten Elektronen stammen aus dem $n = 1$ Bildpotentialzustand und werden mit UV Licht photoemittiert. Es folgen Maxima des $n = 2$ und $n = 1$ jeweils mit grünem Licht photoemittiert.

einen verschwindenden Einfluss auf die gemessenen Daten, da für jedes Ereignis eine Konsistenzprüfung durchgeführt wird, so dass nur gültige Ereignisse in die gezeigten Spektren einfließen, bei denen in allen Kanälen ein Ereignis registriert wurde. Die so bestimmte effektive Dunkelzählrate liegt deutlich unter einem Ereignis pro Sekunde.

5.2.4 Flugzeitspektren

In Abbildung 5.14 sind Flugzeitspektren für zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse in einer halb-logarithmischen Darstellung aufgetragen. Auf der Abszisse ist die rohe Flugzeit, wie sie durch den experimentellen Aufbau bestimmt ist, aufgetragen. Die Flugzeit eines registrierten Ereignisses wird dabei aus dem relativ zum Trigger (MCP Signal) gemessenen Zeitpunkt des zugehörigen Spannungssignals der Photodiode bestimmt. Das *binning* entspricht dem durch das *least-significant bit* des TDC8HP vorgegebenen von 25 ps. Das blaue Spektrum enthält alle gültigen Ereignisse, die auf der gesamten Detektorfläche registriert wurden. Im roten Spektrum sind nur die in einer kreisförmigen, 10 mm durchmessenden, Region im Zentrum des Detektors registrierten Ereignisse berücksichtigt.

In beiden Spektren sind vier Maxima zu erkennen. Offensichtlich sind alle Maxima deutlich schärfer, wenn nur das Zentrum des Detektors anstatt der vollen Detektorfläche berücksichtigt wird. Bedingt durch die kleinere Zahl von Ereignissen, die auf das Detektorzentrum entfallen, liegt das Spektrum im Zentrum komplett unterhalb des Gesamtspektrums. Die Ereignisse mit Flugzeiten oberhalb von etwa 75 ns stammen

von langsamen Sekundärelektronen, die durch Stöße einen Teil ihrer Energie abgegeben haben. Es fällt auf, dass im Bereich zwischen dem ersten und zweiten Maximum überhaupt keine Ereignisse registriert wurden. Dies demonstriert das überragende Signal-zu-Rausch Verhältnis $> 10^4$. Dieses ist prinzipbedingt nur durch die Zahl der registrierten Ereignisse bestimmt, da bei dem hier verwendeten Anodendesign tatsächlich einzelne Ereignisse gezählt werden.

Das erste bei einer Flugzeit von etwa 4.5 ns auftauchende Maximum resultiert von Photonen, die diffus an der Probe gestreut wurden und im MCP Elektronen auslösen. Wie in Abschnitt 5.1.5 schon diskutiert, eignet sich dieses Signal insbesondere, um den Startzeitpunkt der Elektronen auf der Probe zu bestimmten. Dazu wird von dem relativ zum Trigger gemessenen Zeitpunkt noch die für die eingestellte Flugstrecke benötigte Flugzeit der Photonen abgezogen. Die Verbreiterung des Maximums bei Berücksichtigung der gesamten Detektorfläche ist deutlich zu erkennen.

Das zweite und kleinste Maximum in beiden Spektren stammt von Elektronen, die mit UV Photonen aus dem $n = 1$ ($E_{n=1} - E_{\text{vac}} = -0.603$ eV) Bildpotentialzustand photoemittiert wurden. Die Gesamtzahl, der auf diesem Wege den Detektor erreichenden Elektronen ist durch die kleine UV Leistung sehr gering.

Das nächste Maximum entspricht Elektronen, die mit grünen Laserpulsen aus dem $n = 2$ Bildpotentialzustand photoemittiert wurden. Bedingt durch die Photonenenergie der UV Laserpulse, kann der $n = 2$ gerade noch in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ Punktes angeregt werden ($E_{n=2} - E_{\text{vac}} = -0.184$ eV), die höheren Bildpotentialzustände sind damit nicht zugänglich.

Das letzte und größte Maximum ist durch Elektronen verursacht, die mit grünen Photonen aus dem $n = 1$ photoemittiert wurden. Hier ist die größte Verbreiterung durch Berücksichtigung eines größeren Teils des Detektors zu beobachten. Dies erklärt sich aus dem großen Energiebereich, der durch die Dispersion des $n = 1$ mit dem Parallelimpuls abgedeckt wird.

5.2.5 Energiespektren

Der Datensatz aus Abbildung 5.14 ist in Abbildung 5.15 als Spektrum in der Energiekoordinate dargestellt. Die Daten wurden dafür auf 5 meV breite Energiekanäle verteilt. Auch hier sind zwei verschiedene Spektren für unterschiedliche Detektionsbereiche dargestellt. Für die Bestimmung von Oberflächenbandstrukturen ist der Parallelimpuls die relevante Größe. Daher wurde die Selektion anhand dieser Koordinate durchgeführt, die nach Gleichung 5.13 mit der Ortskoordinate verknüpft ist. Für beide Spektren sind zwei Maxima um $E_{\text{kin}} \approx 1.65$ eV und $E_{\text{kin}} \approx 2.05$ eV zu erkennen, die zu den ersten beiden Bildpotentialzuständen gehören, jeweils mit grünen Laserpulsen photoemittiert.

Für das Spektrum über einen Integrationsbereich von $k_{\parallel} \leq 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ist neben der schon in der Flugzeitdarstellung zu beobachtenden Verbreiterung eine deutliche Verschiebung des Maximums im Vergleich zum Spektrum mit einem Integrationsbereich von $k_{\parallel} \leq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten. Der Energieschwerpunkt aller aus dem $n = 1$ photoemittierten Elektronen liegt nicht am Bandboden, sondern hängt von der Größe des angeregten und photoemittierten Bereichs im Impulsraum und damit beispielsweise von der Anregungsphotonenenergie ab. Dies verdeutlicht noch einmal die Notwendigkeit

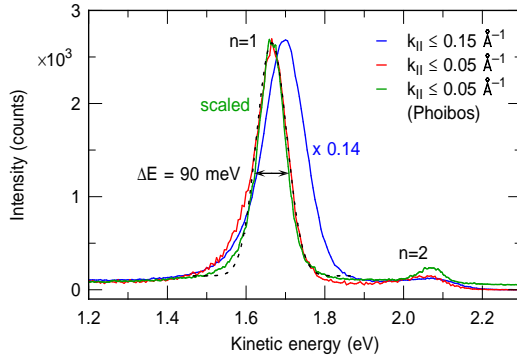


Abbildung 5.15: Energiespektren von Cu(100) in normaler Emission mit unterschiedlichen Integrationsbereichen im Impulsraum. Das rote Spektrum stellt Elektronen dar, die entsprechend kleinen Parallelimpulsen im Zentrum des Detektors nachgewiesen wurden. Das blaue Spektrum deckt einen neunmal größeren Parallelimpulsbereich ab und wurde etwa mit dem geometrischen Faktor ($\times 1/9$) skaliert dargestellt. Für beide Spektren wurde eine Breite der Energiekanäle von 5 meV gewählt. Das grüne Spektrum wurde mit dem SPECS Phoibos 150 gemessen und auf vergleichbare Größe skaliert. Die absoluten Intensitätswerte der beiden Spektrometer sind aufgrund der unterschiedlichen Messprinzipien nicht ohne weiteres vergleichbar, daher wurde auf die Angabe des Skalierungsfaktors verzichtet. Die gestrichelte Linie stellt eine an die über einen Bereich von $k_{\parallel} \leq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ integrierten Daten angepasste Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 90 meV dar und beschreibt sowohl die mit dem Flugzeitspektrometer als auch mit dem hemisphärischen Analysator gemessene Linie des $n = 1$ Zustands.

winkel- bzw. parallelimpuls aufgelöster Photoemissionsexperimente zur Ausmessung von Bandstrukturen.

Zusätzlich zu den beiden aus den Flugzeitdaten generierten Spektren ist in Abbildung 5.15 noch ein ebenfalls über einen Parallelimpulsbereich von $k_{\parallel} \leq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ integriertes Spektrum dargestellt, das mit dem hemisphärischen Analysator SPECS Phoibos 150 aufgenommen wurde. Das volle zweidimensionale $E(k_x)$ Spektrum ist in Abbildung 5.16 oben zu sehen. Zur Aufnahme des Spektrums wurde das CCD vier Sekunden belichtet. Die Passenergie des hemisphärischen Analysators war auf 10 eV eingestellt. Die mittlere Leistung der anregenden UV Laserpulse war gegenüber der Messung mit dem Flugzeitspektrometer etwa um den Faktor 25 größer und betrug $P_{UV} \approx 135 \mu\text{W}$. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Messprinzipien der beiden Spektrometer sind die absoluten Intensitätswerte nicht ohne weiteres miteinander zu vergleichen. Um die energetische Breite der Spektren dennoch vergleichen zu können, wurde das mit dem hemisphärischen Analysator gemessene Spektrum auf vergleichbare Größe skaliert. Zur Abschätzung der Linienbreite wurde eine Gaußfunktion an den $n = 1$ angepasst (gestrichelte Linie). Eine Verteilung mit der angegebenen Halbwertsbreite von 90 meV beschreibt offensichtlich sowohl die mit dem hemisphärischen als auch mit dem Flugzeitspektrometer gemessenen Linien des $n = 1$ sehr gut. Dies entspricht der experimentell beobachteten Linienbreite, die sich aus der intrinsischen Linienbreite des Zustands, die wiederum von

der inelastischen Lebensdauer sowie der reinen Dephasierungszeit bestimmt wird, sowie der spektralen Breite der Laserpulse und der Spektrometerauflösung zusammensetzt und darüber hinaus auch von der Verzögerungszeit abhängt [55]. Die beobachtete Linibreite von 90 meV stimmt gut mit der in Referenz [272] bestimmten Linienbreite bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse von ähnlicher Dauer und vergleichbarer Energieauflösung des Spektrometers überein. An der niederenergetischen Flanke des $n = 1$ ist in beiden Spektren eine Verbreiterung zu erkennen, die in den Flugzeitdaten etwas stärker ausfällt. Die Ursache könnten Sekundärelektronen sein, die im Falle der Messungen mit dem Flugzeitspektrometer durch aus den MCPs austretende Partikel die Qualität der Probenoberfläche auf längerer Zeitskala beeinträchtigen und damit zu einer erhöhten Zahl von Sekundärelektronen führen.

Die Bestimmung der absoluten Bindungsenergie soll hier kein Gegenstand der Diskussion sein. Im Gegenteil wurden die sehr gut bekannten Bindungsenergien der ersten beiden Bildpotentialzustände der sauberen Cu(100) Oberfläche von $E_{n=1} - E_{\text{vac}} = -0.603$ und $E_{n=2} - E_{\text{vac}} = -0.184$ sowie die bekannte Austrittsarbeit von $\Phi = 4.64$ eV [271] herangezogen, um sowohl die exakte Driftstrecke als auch die Austrittsarbeit des Spektrometers zu bestimmen.

5.2.6 Zweidimensionale $E(k_{\parallel})$ Spektren

Die Vorteile des neuen Flugzeitspektrometers eröffnen sich vor allem bei Nutzung des großen Akzeptanzwinkel bei gleichzeitig guter Winkelaufösung für die parallelimpulsauflöste Photoemission. Die Probe ist nahezu perfekt mit den Hochsymmetrierichtungen parallel zum Laborkoordinatensystem am Kryostaten befestigt (siehe Abschnitt 5.2.2). Die unabhängigen Richtungen der Anode stimmen allerdings nicht notwendigerweise mit den x und y Richtungen des Laborkoordinatensystems überein. In der Tat wurde für den aktuellen Aufbau ein Winkel von -119° zwischen den Achsen des Detektor- und Laborkoordinatensystems bestimmt. Für alle Darstellungen und Selektionen anhand von Einschränkungen, die auf die Ortskoordinaten zurückgehen, werden diese durch Multiplikation mit einer Drehmatrix zunächst in Laborkoordinaten transformiert. Bei allen hier gezeigten Spektren entsprechen x und y daher den Richtungen im Laborkoordinatensystem.

In Abbildung 5.16 unten sind zweidimensionale $E(k_{\parallel})$ Spektren für die x und y Richtung im Laborkoordinatensystem der Cu(100) Probe dargestellt, die mit dem neuen Flugzeitspektrometer aufgenommen wurden. Es handelt sich wiederum um den gleichen Datensatz wie in den Abbildungen 5.14 und 5.15. Die Kanalbreite wurde zu 1 mÅ^{-1} in Impulsrichtung und 2 meV in Energierichtung gewählt. Für beide Spektren wurde über einen 0.02 mÅ^{-1} breiten Bereich um das Zentrum in der jeweils orthogonalen Richtung integriert. Im oberen Teil der Abbildung ist zum Vergleich ein zweidimensionales $E(k_x)$ Spektrum von Cu(100) aufgenommen mit dem SPECS Phoibos 150 mit abbildendem MCP Detektor dargestellt. Die Elektronenlinse wurde im so genannten *Wide-Angle Mode* betrieben und die Passenergie war auf 10 eV eingestellt. Die Kanalbreite ist durch die Auflösung des CCD und die Abbildungseigenschaften der Elektronenlinse vorgegeben und beträgt etwa 1 mÅ^{-1} in Impulsrichtung und 1.5 meV in Energierichtung. Der Intensitätsverlauf ist für alle drei Spektren linear zwischen dem jeweiligen Minimum und Maximum skaliert.

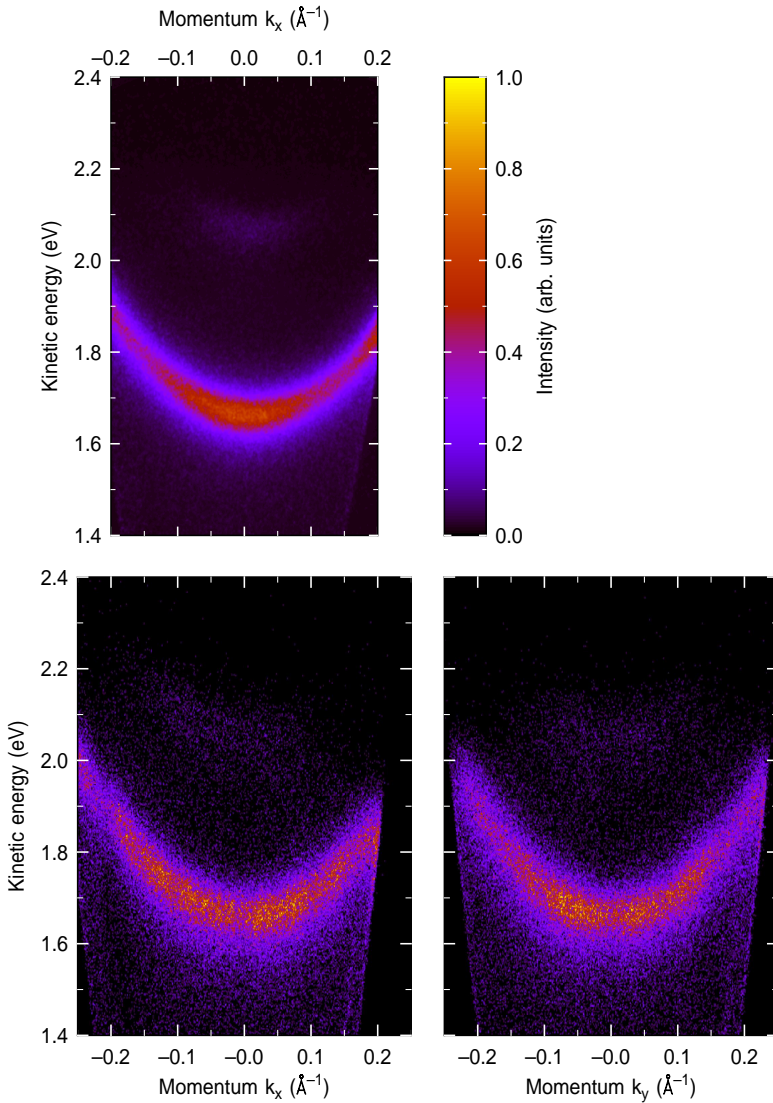


Abbildung 5.16: Oben: Zweidimensionales $E(k_x)$ Spektrum von Cu(100) aufgenommen mit dem SPECS Phoibos 150 mit abbildendem MCP Detektor. Unten: Zweidimensionale $E(k_{\parallel})$ Spektren für die x und y Richtung im Laborkoordinatensystem der Cu(100) Probe aufgenommen mit dem neuen Flugzeitspektrometer. Eine weitergehende Beschreibung der Spektren findet sich im Text.

Deutlich zu erkennen ist die in beiden Parallelimpulsrichtungen parabolische Dispersion des $n = 1$ Bildpotentialzustands. Offensichtlich stimmen die mit beiden Analysatoren aufgenommenen Spektren sehr gut überein. Der Parallelimpulsbereich des $E(k_x)$ Spektrum des Flugzeitanalysators scheint etwas zu negativen k_x erweitert und entsprechend bei positiven k_x verkürzt zu sein. Dies könnte durch eine nicht exakte Justierung der Probe relativ zum Spektrometer oder durch den Einfluss parasitärer Felder auf die Elektronen im Bereich zwischen Probe und Spektrometer verursacht sein, so dass Elektronen mit $k_x = 0$ nicht exakt auf das Zentrum des Detektors abgebildet werden. Dieser Einfluss lässt sich jedoch bei der Datenanalyse berücksichtigen. Als Relikt bleibt nur ein leicht verschobener sichtbarer k_x Bereich. Ein ähnliches Phänomen ist auch im Spektrum des hemisphärischen Analysators zu beobachten. Hier scheint das Spektrum leicht verkippt zu sein. Erklärt werden kann auch dies durch die eben vorgeschlagenen Ursachen. Durch den größeren Bereich von etwa 40 mm, den die Elektronen bis zum Eintritt in die Elektronenlinse des hemisphärischen Analysators zurücklegen, reagieren diese Spektren wesentlich empfindlicher auf den Einfluss externer Felder. Eben zum Zwecke der Kompensation des remanenten Einflusses des Erdmagnetfeldes auf die Elektronen am Probenort wurde die UHV Kammer mit μ -Metall ausgekleidet und außerdem mit Magnetspulen umgeben (Abschnitt 3.1). Diese haben beim Einsatz des Flugzeitspektrometers keine Auswirkung auf die Form der Spektren.

Diese Effekte scheinen auf den ersten Blick eine Einschränkung bzw. ein Nachteil beim Einsatz von Spektrometern zu sein, die es erlauben in einer einzigen Messung einen relativ großen Teil der Bandstruktur auszumessen. Das Gegenteil ist der Fall! Nur hier fallen diese Effekte unmittelbar auf. Beim Einsatz konventioneller, d. h. eindimensionaler, Spektrometer können diese Effekte nur schwer entdeckt werden und werden daher oftmals vernachlässigt.

5.2.7 Zweidimensionale k_x/k_y Spektren

In den zweidimensionalen $E(k_{||})$ Spektren zeigt sich schon ein wesentlicher Vorteil des Flugzeitspektrometers mit ortsauflösendem Detektor gegenüber einem hemisphärischen Analysator mit abbildendem Detektor. Beim hemisphärischen Analysator kann nur ein $E(k_{||})$ Spektrum für eine feste Richtung entlang der Oberfläche in einer Messung aufgenommen werden. Für die weiteren Richtungen ist weiterhin ein Drehen der Probe um ihre Normale erforderlich. Mit dem Flugzeitspektrometer werden alle diese Richtungen parallel erfasst, wie in Abbildung 5.16 exemplarisch für zwei Richtungen gezeigt wurde. Der abgebildete kinetische Energiebereich ist beim hemisphärischen Analysator auf einen festen Anteil der Passenergie, der vom Abbildungsmodus der Elektronenlinse abhängt, beschränkt und muss für verschiedene Bereiche der kinetischen Energie gegebenenfalls verändert werden. Hingegen nimmt das Flugzeitspektrometer in einer Messung alle kinetischen Energien parallel auf.

Entsprechend dem dreidimensionalen Gehalt an Informationen aus einer einzigen Messung, sind in Abbildung 5.17 Schnitte bei verschiedenen kinetischen Energien im Bereich des $n = 1$ bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse dargestellt. Die Schnitte integrieren über einen 10 meV breiten Bereich um die angegebene zentrale kinetische Energie. Die Kanalbreite wurde mit jeweils 5 mÅ^{-1} zugunsten eines besseren Kontrastes etwas größer als in den vorhergehenden Spektren gewählt. Die Intensität ist jeweils

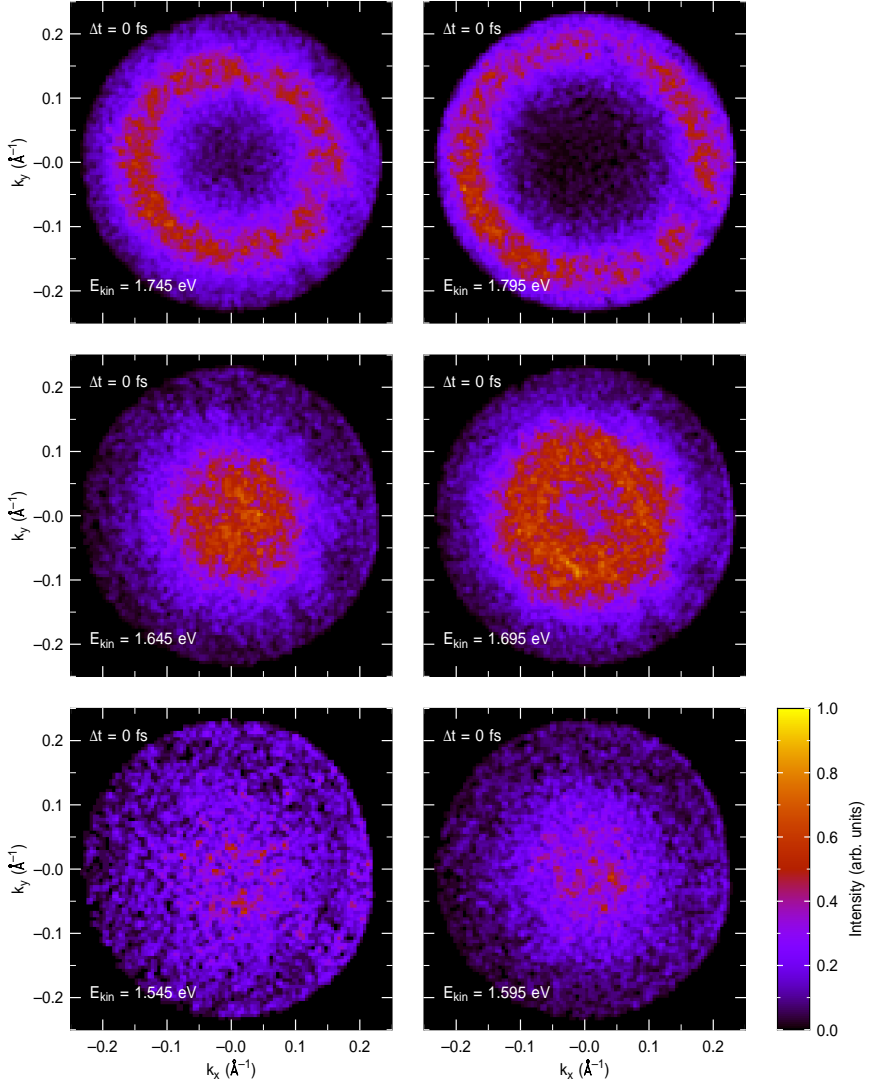


Abbildung 5.17: Zweidimensionale k_x/k_y Spektren von Cu(100) für verschiedene Energien im Bereich des $n = 1$ Bildpotentialzustands bei zeitlichem Überlapp der beiden Laserpulse. Die Schnitte haben eine Breite von jeweils 10 meV um die angegebene kinetische Energie.

linear zwischen Minimum und Maximum skaliert. Die verschiedenen Schnitte zeigen von niedriger zu höherer Energie zunächst eine Zunahme der Intensität konzentriert um den $\bar{\Gamma}$ Punkt im Bereich der Energie des Bandbodens des $n = 1$. Bei weiter steigender Energie öffnet sich die zunächst kreisförmige Fläche erhöhter Intensität zu einem um $k_{\parallel} = 0$ zentrierten Ring, der sich mit zunehmender Energie stetig weitet. Dies sind die Schnitte durch einen von der Bandstruktur des Bildpotentialzustands gebildeten Rotationsparaboloiden (siehe Abschnitt 5.2.1, insbesondere Abbildung 5.10).

Die insbesondere in der rechten Hälfte der Spektren zu erkennenden Flecken geringerer Intensität stammen von verminderter Effizienz der MCPs an diesen Stellen. Zusätzlich ist bei langen Belichtungszeiten und Integration aller Flugzeiten deutlich das Muster eines hexagonalen Gitters zu erkennen, welches zum Zeitpunkt der Messung allerdings nicht mehr auf dem Detektor angebracht war. Dieses Gitter war eine gewisse Zeit auf dem Detektor montiert, um der Ursache der schon weiter oben kurz angesprochenen Probenkontamination nachzuspüren. Die durch das Gitter abgedeckten Stellen weisen gegenüber den offenen nach entfernen des Gitters offenbar eine deutlich höhere Verstärkungseffizienz auf, was durch das naturgemäße Altern der MCPs bedingt ist. Diese ungleichmäßige Effizienz stören die Untersuchungen zur Dynamik der Bildpotentialzustände allerdings nicht.

5.2.8 Parallelimpulsabhängige Dynamik des $n = 1$

Der vordergründige Einsatzzweck des neuen Flugzeitspektrometers besteht in Experimenten zur zeit- und parallelimpuls aufgelösten Zweiphotonen-Photoemission. Damit ist es uns erstmals möglich, die Dynamik von elektronischen Anregungen an Oberflächen als Funktion der Energie und beider Komponenten des Parallelimpulses in einer einzigen zeitabhängigen Messung zu erfassen. Die Zerfallsdynamik der Bildpotentialzustände der Cu(100) Oberfläche war Gegenstand intensiver Studien in unserer Gruppe. Auch die Winkel- bzw. Parallelimpulsabhängigkeit wurde untersucht und ist gut verstanden [28, 29, 263]. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten wurde in diesen Arbeiten allerdings nur die Abhängigkeit der Zerfallsdynamik vom Parallelimpuls bzw. von der kinetischen Energie der Bewegung parallel zur Oberfläche untersucht. Unbekannt ist hingegen die Abhängigkeit der Zerfallsdynamik von der Richtung des Parallelimpulses bei fester kinetische Energie, d. h. entlang eines der in Abbildung 5.17 gezeigten Ringe.

Zur Untersuchung der Dynamik betrachtet man die Intensität in definierten Bereichen im Energie und Impulsraum entlang eines solchen Rings als Funktion der Verzögerungszeit, wie in Abbildung 5.18 dargestellt. Die kinetische Energie zur Untersuchung der Elektronendynamik wurde dabei so gewählt, dass bei möglichst großen Werten von k_{\parallel} der sichtbare Ring noch komplett innerhalb des zugänglichen Parallelimpulsbereichs liegt. Die so zu definierenden Regionen haben die Form von Kuchenstücken, denen ein kreisförmiges Mittelteil entnommen wurde. Um eine einfachere und intuitivere Auswahl der Regionen zu ermöglichen, wurden die Koordinaten des Parallelimpulses von der kartesischen Basis $\{k_x, k_y\}$ in Polarkoordinaten $\{|k_{\parallel}|, k_{\phi}\}$ transformiert. Die Transformation ist am Beispiel des Spektrums bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse und der gewählten Energie von $E_{\text{kin}} = 1.735$ eV in Abbildung 5.19 demonstriert. Beide Spektren stellen die gleichen Daten dar. Der Integrationsbereich beträgt 10 meV um die

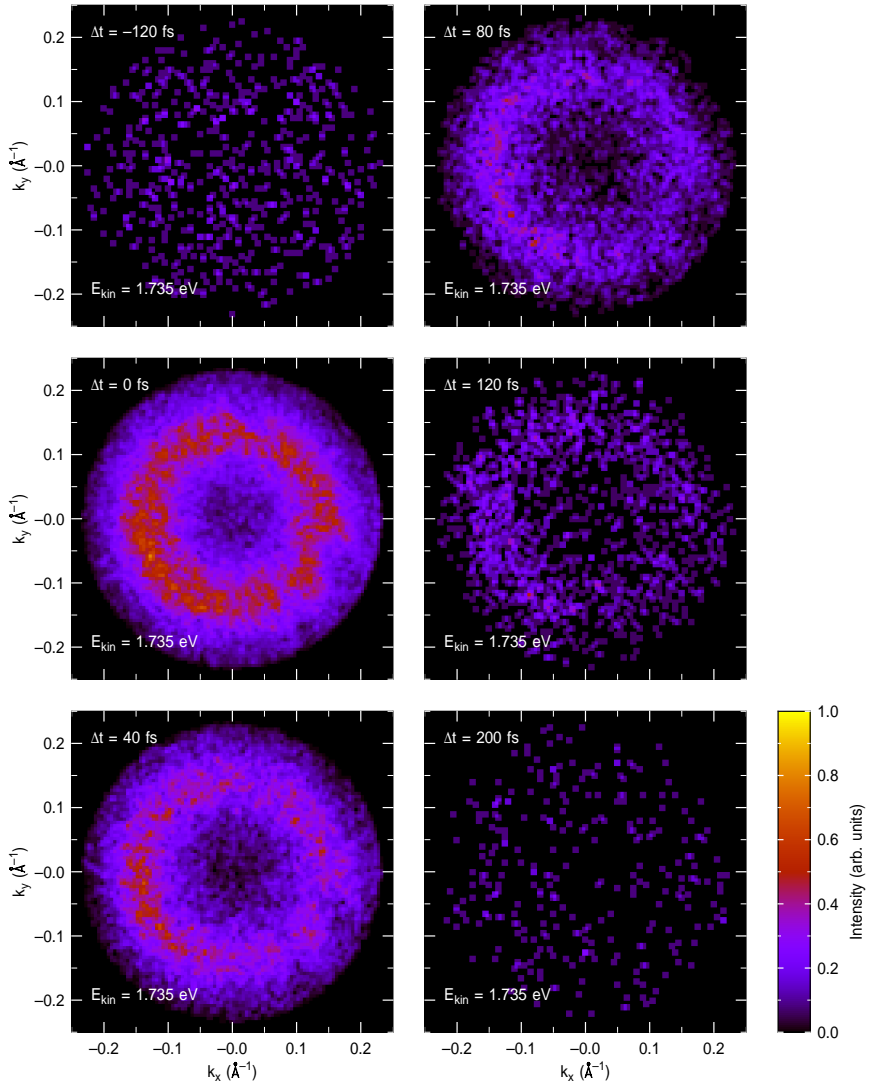


Abbildung 5.18: Zweidimensionale k_x/k_y Spektren von Cu(100) für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen den Laserpulsen für eine feste kinetische Energie von 1.735 eV im Bereich des $n = 1$ Bildpotentialzustands.

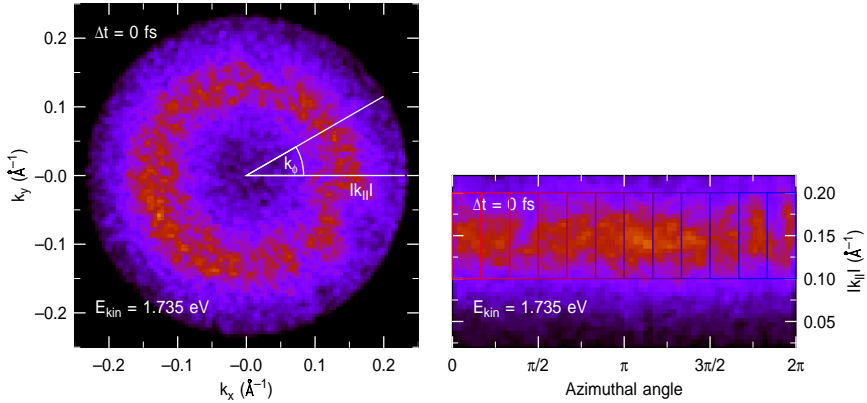


Abbildung 5.19: Transformation der kartesischen in polare Parallelimpulskoordinaten und Festlegung der Regionen zur Auswertung der Zeitabhängigkeit des Photoemissionssignals. Beide Spektren stellen die gleichen Daten bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse und einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 1.735 \text{ eV}$ dar, links in kartesischer Basis $\{k_x, k_y\}$ und rechts in Polarkoordinaten $\{|k_{\parallel}|, k_{\phi}\}$. Der Integrationsbereich in Energierichtung beträgt 10 meV symmetrisch um die angegebene kinetische Energie. Im rechten Teil sind die Regionen markiert, in denen die Intensität zur Gewinnung von Pump-Abfragespektren integriert wird.

angegebene zentrale kinetische Energie. Deutlich ist das Maximum der Intensität bei einem Parallelimpuls von $|k_{\parallel}| \approx 0.15 \text{ Å}^{-1}$ zu erkennen. Die Verteilung entlang des Rings ist nicht völlig isotrop. Ob die Unterschiede in der Intensität Folge der inhomogenen Verstärkungseigenschaften der MCPs sind oder eine physikalische Bedeutung hat, kann nicht ohne Weiteres beantwortet werden. Im rechten Spektrum in Polarkoordinaten sind zusätzlich die Regionen markiert, in denen die Intensität zur Gewinnung von Pump-Abfragespektren integriert wird. Diese haben in der Polarkoordinaten rechteckige Form.

In Abbildung 5.20 sind eben solche Spektren bei fester kinetischer Energie von $E_{\text{kin}} = 1.735 \text{ eV}$ in Polarkoordinaten der Parallelimpulskoordinaten bei ausgewählten Verzögerungszeiten zwischen den Laserpulsen dargestellt. Zugunsten eines besseren Kontrastes wurde auf eine absolute Skalierung der Intensitäten verzichtet. Die Intensität verläuft für alle Spektren jeweils linear zwischen dem jeweiligen Minimum und Maximum. Für negative Verzögerungszeiten ist keine spektrale Signatur zu erkennen. In der Nähe des zeitlichen Überlapps zwischen den Laserpulsen ist der Kontrast zwischen dem Maximum der Photoemissionsintensität des $n = 1$ bei $|k_{\parallel}| \approx 0.15 \text{ Å}^{-1}$ und Bereichen geringer Intensität am größten. Die Intensität scheint nicht völlig isotrop, d.h. gleichmäßig über den Azimut k_{ϕ} , verteilt zu sein. Für zunehmende Verzögerungszeit nimmt die Anisotropie der Verteilung augenscheinlich zu. Das Maximum der Intensität befindet sich in der Nähe von $k_{\phi} = \pi$. Selbst wenn bei 200 fs Verzögerungszeit nur noch eine schwache spektrale Signatur des $n = 1$ zu erkennen ist, beobachtet man noch eine leichte Anisotropie.

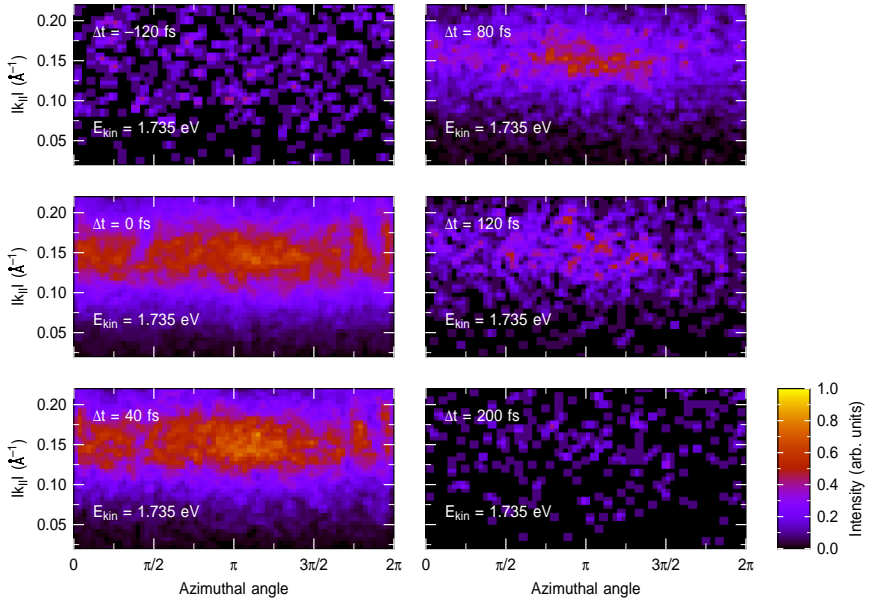


Abbildung 5.20: Spektren in polaren Parallelimpulskoordinaten für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfragelaserpuls. Die Intensität verläuft jeweils linear zwischen Minimum und Maximum skaliert. Während bei negativen Verzögerungszeiten und bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse die Intensitätsverteilung mit ihrem Maximum bei $|k_{||}| \approx 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ nahezu isotrop ist, wird diese für größere Verzögerungszeiten deutlich anisotrop.

Abbildung 5.21 zeigt das über einen Bereich von 10 meV und $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ integrierte Photoemissionssignal bei der zentralen kinetischen Energie von 1,735 eV und dem zentralen Betrag des Parallelimpulses von $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Laserpulsen. Hier lässt sich die Anisotropie noch deutlicher als in Abbildung 5.20 erkennen. Vor dem zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse lässt sich am oberen Rand der Abbildung erkennen, dass die Verteilung relativ isotrop ist. Ab dem zeitlichen Überlapp der beiden Laserpulse äußert sich die Anisotropie der Photoemissionsintensität in Form einer deutlichen Azimutabhängigkeit. Diese bleibt beim Zerfall des Photoemissionssignals zu positiven Verzögerungszeiten erhalten.

Um diese Beobachtungen zu quantifizieren, wird die Intensität des Photoemissionssignals in den in Abbildung 5.19 markierten Regionen als Funktion der Verzögerungszeit ausgewertet. Für drei ausgewählte Regionen sind die so erhaltenen Pump-Abfragespektren in Abbildung 5.22 dargestellt. Die jeweilige Richtung des Parallelimpulses ist dabei bezeichnet und die Farbe der Daten entspricht den markierten Regionen aus Abbildung 5.19. Die einzelnen Datensätze sind der besseren Sichtbarkeit wegen gegeneinander verschoben dargestellt. Als gestrichelte Linie ist die Kreuzkorrelation

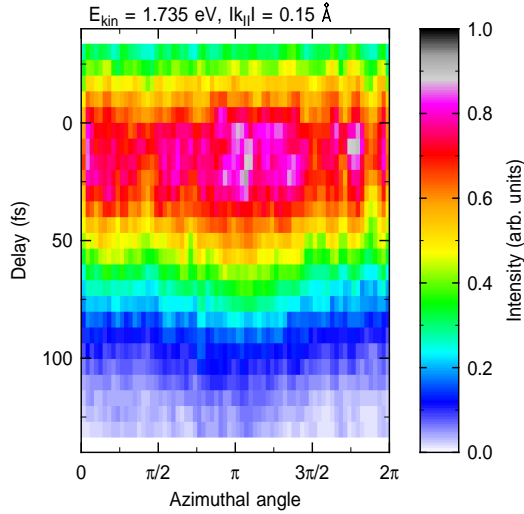


Abbildung 5.21: Azimutale Abhängigkeit des Photoemissionssignals bei der Energie des $n = 1$ Zustands von der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfragelaserpuls. Das Photoemissionssignal wurde über einen Bereich von 10 meV in der Energie und 0.1 \AA^{-1} im Parallelimpuls integriert.

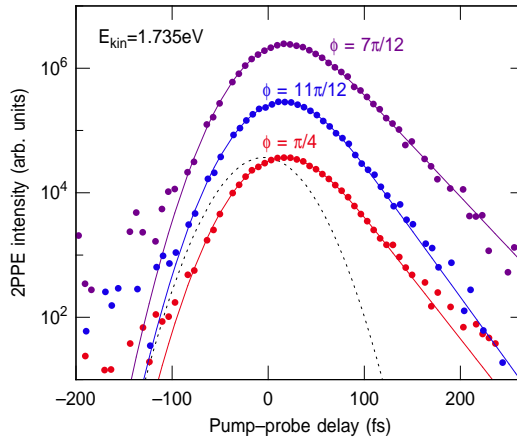


Abbildung 5.22: Pump-Abfragespektren für drei ausgewählte Regionen bei den angegebenen Werten von k_ϕ . Die Farbe entspricht jeweils der in Abbildung 5.19 markierten Region. Die Linien sind Fits der jeweiligen Daten nach einem Ratengleichungsmodell. Die gestrichelte Linie entspricht der Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse mit einer Breite von etwa 70 fs.

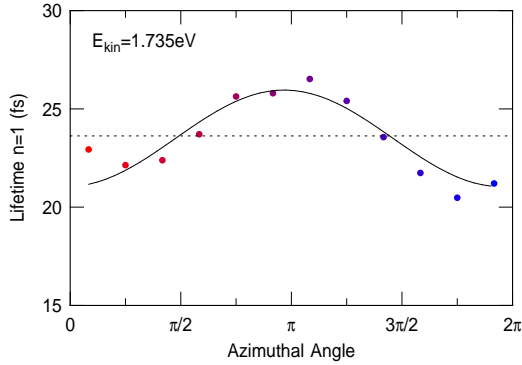


Abbildung 5.23: Durch Fit nach einem Ratengleichungsmodell aus den Pump-Abfragespektren, wie in Abbildung 5.22 exemplarisch gezeigt, extrahierte Lebensdauern des $n = 1$ bei fester Energie als Funktion der Richtung des Parallelimpulses k_{ϕ} . Die gestrichelte Linie markiert die über die verschiedenen Richtungen gemittelte Lebensdauer bei diesem Betrag des Parallelimpulses. Die durchgezogene Linie stellt eine cosinusförmige Orientierungshilfe dar.

der beiden Laserpulse mit einer Breite von etwa 70 fs eingezeichnet. Man beobachtet einen exponentiellen Zerfall der Population des $n = 1$ durch inelastische Streuung der Elektronen. Deutlich sind die unterschiedlichen Zerfallszeiten des Photoemissionssignals für die verschiedenen Richtungen zu erkennen. Die durchgezogenen Linien stellen Fits an die experimentellen Daten nach einem Ratengleichungsmodell dar (siehe Abschnitt 2.1.2). Offensichtlich ist die Lebensdauer in den Richtungen größer, in denen schon bei zeitlichem Überlapp der Laserpulse das Photoemissionssignal größer ist. Die Anisotropie verstärkt sich also mit zunehmender Verzögerungszeit. Die auf diese Weise erhaltenen Lebensdauern sind in Abbildung 5.23 gegen die Parallelimpulsrichtung k_{ϕ} aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert die mittlere Lebensdauer des $n = 1$ bei dieser Energie, die hier zu etwa 24 fs bestimmt wurde. Nach Abbildung 5.15 entspricht eine kinetische Energie von 1.735 eV einer Energie von 70 meV über dem Bandboden. Im Vergleich zu den in früheren Arbeiten beobachteten Lebensdauern bei dieser Energie im $n = 1$ Band von etwa 31 fs [29] scheint dieser Wert etwas zu gering. Im Vergleich mit dem hier bestimmten Wert der Lebensdauer am Bandboden des $n = 1$ von 29 fs (Literatur: 40 fs [29] bzw. 35 fs [273]) scheint dieser Wert jedoch verträglich ($24 \text{ fs}/31 \text{ fs} \approx 29 \text{ fs}/40 \text{ fs}$).

Die hier im Vergleich zu den bekannten Literaturwerten generell etwas zu kurz bestimmten Lebensdauern könnten in dem schon weiter oben erwähnten Problem begründet sein, dass die Qualität der Probenoberfläche durch die MCPs auf längeren Zeitskalen beeinträchtigt wird. Vermutet wird, dass entweder ein Belegen der Probe mit aus den MCPs ausgasenden Fremdpartikeln stattfindet oder ein Sputtern der Probe durch in den hohen elektrischen Feldern im Bereich des Detektors ionisierten Restgaspartikeln, die durch die Spannungen zwischen Detektor und Masse Richtung Probe beschleunigt werden. Es konnte keiner von beiden Effekten eindeutig nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Eine deutliche Verbesserung der Situation ergab sich jedoch

durch Austauschen der MCPs sowie dem Anbringen einer zusätzlichen Möglichkeit des Abpumpens des Spektrometers von der Rückseite, auch wenn die Probleme, wie hier zu sehen, nicht vollständig beseitigt werden konnten.

Durch die Veränderung der Probenoberfläche, beispielsweise durch Ausbildung von Stufen, können sich zum einen die Lebensdauern der elektronischen Zustände verringern als auch die erhöhte Zahl von Sekundärelektronen erklärt werden [28, 30, 274]. Da die komplette zeitabhängige Messung immerhin einen Zeitraum von etwa vier Stunden umfasste, wäre dies eine mit den sonstigen Beobachtungen dieser Problematik kompatible Erklärung. Es muss jedoch betont werden, dass die hier beobachtete anisotrope Elektronendynamik im $n = 1$ Bildpotentialzustand kein Artefakt durch das Flugzeitspektrometer darstellen kann, sondern unabhängig von den spezifischen Eigenschaften der verschiedene Stellen des Detektors ist, da die Pump-Abfrage Spektren für feste Energie- und Parallelimpulswerte aufgenommen werden. Dies gilt allerdings nicht für die bei fester Verzögerungszeit beobachtete Anisotropie. Ob die Koinzidenz der Vorzugsrichtungen zufällig ist oder eine physikalische Ursache hat, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden. Dafür müsste die Empfindlichkeit des Detektors durch eine isotrope Strahlungsquelle ortsabhängig bestimmt werden, um die Intensitätswerte entsprechend gewichten zu können. Die beobachtete Koinzidenz der Vorzugsrichtungen, dass in Richtungen mit hoher Photoemissionsintensität bei zeitlichem Überlapp auch die gr o ten Lebensdauern gemessen werden, deutet jedoch auf einen tieferen Zusammenhang beider Effekte hin.

Als Ursache der Anisotropie der Lebensdauer kommen zwei unterschiedliche Prozesse in Frage. Zum einen können elastische Prozesse für eine Umverteilung der Elektronen im Impulsraum ohne Änderung der Energie der Elektronen sorgen, während die inelastische Lebensdauer selbst nur vom Betrag $|k_{\parallel}|$, nicht aber der Richtung des Parallelimpulses k_{ϕ} abhängt. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass die für den Zerfall der Elektronen verantwortlichen inelastischen Prozesse selber eine Richtungsabhängigkeit aufweisen.

Die Zerfallsrate durch inelastische Elektron-Elektron Streuung hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben. Zum einen beeinflusst die Stärke der abgeschirmten Coulombwechselwirkung die Zerfallsrate. Allgemein steigt diese mit der ausgetauschten Energie und f llt mit dem ausgetauschten Impuls zwischen Anfangs- und Endzustand [215]. Weiterhin hängt die Zerfallsrate vom Überlapp von Anfangs- und Endzustandswellenfunktion ab. Außerdem steigt die Zerfallsrate mit der Dichte an möglichen Endzuständen.

Elektronen am Bandboden des $n = 1$ können nur in Volumenzustände zerfallen, über den so genannten Interbandzerfall ins Volumen. Aufgrund der Bandlücke ist dabei die ausgetauschte Energie groß. Ebenso gibt es eine hohe Dichte an Endzuständen, während der Überlapp von Anfangs- und Endzustand klein ist. Dieser schlechte räumliche Überlapp von Anfangs- und Endzustandswellenfunktion limitiert diesen Prozess. Elektronen mit endlichen Parallelimpulsen können darüber hinaus auch innerhalb des $n = 1$ Bandes relaxieren über die so genannte Intrabandstreuung. Beide Beiträge tragen in ungefähr gleichen Teilen zur Abhängigkeit der Zerfallsrate vom Betrag des Parallelimpulses bei [29]. Zusätzlich können Elektronen zwischen den verschiedenen Bildpotentialzuständen quasi-elastisch gestreut werden, d. h. mit sehr kleinem Energieverlust aber großer Änderung des Parallelimpulses. Dieser Prozess der so genannten resonanten Interbandstreuung trägt jedoch erst bei gr o eren Parallelimpulsen signifikant

zur Populationsdynamik des $n = 1$ bei [28].

Die interessante und neue Beobachtung ist jedoch die Tatsache, dass die Lebensdauern eine deutliche Abhängigkeit von der Richtung des Parallelimpulses k_ϕ aufweisen bei festem Betrag $|k_\parallel|$. Diese Beobachtung ist aufgrund der Rotationssymmetrie von Bildpotentialzuständen unerwartet (siehe Abschnitt 5.2.1). Wie mit der durchgezogenen Linie in Abbildung 5.23 angedeutet, scheint diese Abhängigkeit von einzähliger Symmetrie zu sein mit einem Maximum der Lebensdauer bei π von etwa 27 fs und einem Minimum um 0 bzw. 2π von etwa 21 fs.

Untersuchungen mit zeit- und winkelaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission auf vicinalen Cu(100) Oberflächen haben eine Anisotropie sowohl für die Interband- [30] als auch für die Intrabandzerfallsraten [274] aufgezeigt. Die Anisotropie der Lebensdauern senkrecht zu den Stufenkanten wurde durch quasi-elastische Intrabandstreuung im $n = 1$ Band erklärt. Dabei werden Elektronen an den Stufenkanten reflektiert, wodurch sich das Vorzeichen der Gruppengeschwindigkeit ändert. Elektronen mit Parallelimpuls in Richtungen der höher gelegenen Terrassen weisen dabei größere Lebensdauern als Elektronen mit Parallelimpuls in Abwärtsrichtung auf.

Der gleiche Prozess könnte die hier beobachtete Anisotropie der Lebensdauern erklären. Wie in den LEED Untersuchungen gezeigt wurde, ist die Probe nahezu perfekt mit den Hochsymmetrierichtungen entlang der x und y Richtung des Laborkoordinatensystems orientiert (Abschnitt 5.2.2).

Auf der Probe vorhandene Stufen, die aus einem möglichen Fehlschnitt oder jahrelangem Sputtern resultieren können [28], oder sonstige Streuzentren mit Vorzugsrichtung könnten im Einklang mit den Beobachtungen auf regelmäßig gestuften vicinalen Cu(100) Oberflächen [274] die Anisotropie der Lebensdauer erklären. Aufgrund der LEED Untersuchungen kann allerdings nicht von einer regelmäßigen Anordnung der Stufen bzw. einem nur sehr kleinen Fehlschnitt im Rahmen der Spezifikationen von $\lesssim 0.25^\circ$ ausgegangen werden. Durch die Anisotropie der Lebensdauer in [001] Richtung sind die vorhandenen Stufen offenbar vorzugsweise in dieser Richtung vorhanden, d. h. die Stufenkanten verlaufen senkrecht zu dieser Richtung parallel zur [010] Kristallrichtung.

5.3 Zusammenfassung der Eigenschaften des Flugzeitspektrometers

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Elektronenflugzeitspektrometer aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Hard- und Software wurde dabei für den Einsatz in Photoemissionsexperimenten optimiert. Das gute Signal-zu-Rausch Verhältnis, welches aufgrund der Eigenschaft des echten Zählens nur durch die Anzahl der Ereignisse beschränkt ist, wurde in ersten Experimenten an dem $n = 1$ Bildpotentialzustand der Cu(100) Oberfläche demonstriert. Durch den ortsauflösenden Detektor ist es uns erstmals möglich, neben der Energie auch den vollen Parallelimpulsvektor von photoemittierten Elektronen simultan zu messen. Durch die gute Zeitauflösung des Gesamtsystems besitzt das Spektrometer eine sehr gute Energie- und Impulsauflösung, wie in den Messungen an Cu(100) gezeigt wurde. Eine Besonderheit stellt die variable Driftstrecke dar, durch die Akzeptanzwinkel und Energieauflösung an die spezifischen Anforderungen des Expe-

riments angepasst werden können. Das volle Potential des neuen Flugzeitspektrometers wird sich vor allem bei Experimenten an Oberflächen mit nicht-rotationssymmetrischen elektronischen Zuständen erschließen.

Natürlich bleiben noch Verbesserungsvorschläge für eine Optimierung bzw. Weiterentwicklung des Spektrometers. Um die Probenkontamination durch das Spektrometer zu verringern oder bestenfalls ganz abzustellen und damit Langzeitmessungen bzw. Messungen an empfindlicheren Proben als Kupfer zu ermöglichen, bliebe zunächst der Austausch der MCPs, die eine mögliche Quelle für Verunreinigungen sind. Eine effizientere Möglichkeit das Spektrometer von der Rückseite zu pumpen, sollte in jedem Falle geschaffen werden. Weiterhin würde eine größere Detektorfläche einen nochmals erhöhten Akzeptanzwinkel ermöglichen. Durch die heute erhältlichen feinporigen MCPs wird die Zeitauflösung dadurch nicht beeinträchtigt. Der Einsatz einer Hexanode für erhöhte Multihitkompatibilität wäre zu erwägen.

Durch die Möglichkeit erstmalig die Zerfallsdynamik für alle Richtungen bei gleichzeitig konstantem Betrag des Parallelimpulses simultan zu beobachten konnte eine Anisotropie in der Lebensdauer des $n = 1$ von Cu(100) aufgezeigt werden. Diese lässt sich durch die Ausbildung von Stufen oder sonstigen Streuzentren mit einer Vorzugsrichtung in Einklang mit früheren Experimenten an vicinalen Cu(100) Oberflächen erklären [274].

Das volle Potential des neuen Spektrometers wird sich in Zukunft vor allem bei der Untersuchung der Struktur und Dynamik von anisotropen elektronischen Zuständen erschöpfen. Die Erzeugung gerichteter Ströme auf gestuften Metalloberflächen, wie in unserer Gruppe bereits an ebenem Cu(100) demonstriert [273], in Kombination mit der Detektion der zweidimensionalen Impulsverteilung der Elektronen wird es ermöglichen, die durch die Stufen induzierte Asymmetrie zu charakterisieren und Rückschlüsse auf die elastischen und inelastischen Beiträge zur Streuung zu ziehen. Darüber hinaus lassen auch eindomänige Si(100) 2×1 Oberflächen Unterschiede im Ladungstransport parallel und senkrecht zu den Dimerreihen erwarten. Die dadurch induzierte asymmetrische Impulsverteilung lässt sich prinzipiell mit dem neuen Spektrometer direkt nachweisen.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Electronics* **19**, 114 (1965).
- [2] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. ed. (B. G. Teubner, Stuttgart, 1994).
- [3] K. Volz, A. Beyer, W. Witte, J. Ohlmann, I. Nemeth, B. Kunert, and W. Stolz, *J. Cryst. Growth* **315**, 37 (2011).
- [4] M. A. Green, J. H. Zhao, A. H. Wang, P. J. Reece, and M. Gal, *Nature* **412**, 805 (2001).
- [5] J. Bokor, *Science* **246**, 1130 (1989).
- [6] R. Haight, *Surf. Sci. Rep.* **21**, 277 (1995).
- [7] R. Haight, *Chem. Phys.* **205**, 231 (1996).
- [8] H. Petek and S. Ogawa, *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1997).
- [9] M. Wolf, *Surf. Sci.* **377**, 343 (1997).
- [10] U. Höfer, *Appl. Phys. B* **68**, 383 (1999).
- [11] M. Weinelt, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R1099 (2002).
- [12] X. Y. Zhu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **53**, 221 (2002).
- [13] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, T. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
- [14] J. Güdde and U. Höfer, *Progr. Surf. Sci.* **80**, 49 (2005).
- [15] T. Fauster, M. Weinelt, and U. Höfer, *Progr. Surf. Sci.* **82**, 224 (2007).
- [16] J. P. Gauyacq, A. G. Borisov, and M. Bauer, *Progr. Surf. Sci.* **82**, 244 (2007).
- [17] M. Muntwiler, Q. X. Yang, and X. Y. Zhu, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 116 (2009).
- [18] R. Haight, J. Bokor, J. Stark, R. H. Storz, R. R. Freeman, and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1302 (1985).
- [19] J. Bokor, R. Storz, R. R. Freeman, and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 881 (1986).

- [20] M. Baeumler and R. Haight, Phys. Rev. Lett. **67**, 1153 (1991).
- [21] M. Wolf, E. Knoesel, and T. Hertel, Phys. Rev. B **54**, R5295 (1996).
- [22] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88**, 577 (1998).
- [23] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, Science **277**, 1480 (1997).
- [24] I. L. Shumay, U. Höfer, C. Reuß, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, Phys. Rev. B **58**, 13974 (1998).
- [25] C. Reuß, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **82**, 153 (1999).
- [26] M. Weinelt, C. Reuß, M. Kutschera, U. Thomann, I. L. Shumay, T. Fauster, U. Höfer, F. Theilmann, and A. Goldmann, Appl. Phys. B **68**, 377 (1999).
- [27] A. Schäfer, I. L. Shumay, M. Wiets, M. Weinelt, T. Fauster, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **61**, 13159 (2000).
- [28] W. Berthold, J. Güdde, P. Feulner, and U. Höfer, Appl. Phys. B **73**, 865 (2001).
- [29] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **88**, 056805 (2002).
- [30] M. Roth, M. T. Pickel, J. X. Wang, M. Weinelt, and T. Fauster, Phys. Rev. Lett. **88**, 096802 (2002).
- [31] K. Boger, M. Weinelt, and T. Fauster, Phys. Rev. Lett. **92**, 126803 (2004).
- [32] S. Link, H. A. Dürr, G. Bihlmayer, S. Blügel, W. Eberhardt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **63**, 115420 (2001).
- [33] X. J. Shen, H. Kwak, A. M. Radojevic, S. Smadici, D. Mocuta, and R. M. Osgood, Chem. Phys. Lett. **351**, 1 (2002).
- [34] C. Voelkmann, M. Maurer, W. Berthold, and U. Höfer, phys. stat. sol. (a) **175**, 169 (1999).
- [35] C. Voelkmann, M. Reichelt, T. Meier, S. W. Koch, and U. Höfer, Phys. Rev. Lett. **92**, 127405 (2004).
- [36] T. Meier, M. Reichelt, S. W. Koch, and U. Höfer, J. Phys: Condens. Matt. **17**, S221 (2005).
- [37] M. Maurer, I. L. Shumay, W. Berthold, and U. Höfer, Phys. Rev. B **73**, 245305 (2006).
- [38] M. W. Rowe, H. Liu, G. P. J. Williams, and R. T. Williams, Phys. Rev. B **47**, 2048 (1993).

- [39] T. Ichibayashi and K. Tanimura, Phys. Rev. B **75**, 235327 (2007).
- [40] T. Ichibayashi and K. Tanimura, Phys. Rev. Lett. **102**, 087403 (2009).
- [41] H. W. Rudolf, D. Rieger, and W. Steinmann, Solid State Commun. **34**, 427 (1979).
- [42] R. T. Williams, J. C. Rife, T. R. Royt, and M. N. Kabler, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 367 (1981).
- [43] K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [44] R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, and T. W. Capehart, Phys. Rev. B **43**, 4688 (1991).
- [45] C. A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, D. A. Mantell, J. Cao, and Y. Gao, Phys. Rev. B **50**, R8957 (1994).
- [46] H. Hertz, Ann. Phys. **267**, 983 (1887).
- [47] A. Einstein, Ann. Phys. (1905).
- [48] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, 4. ed. (Springer, Berlin, 2001).
- [49] E. Noether, Nachr. d. Konig. Gesellsch. d. Wiss. zu Gottingen, Math-phys. Klasse **2**, 235 (1918).
- [50] V. Dose, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2032 (1987).
- [51] F. J. Himpsel, Surf. Sci. Rep. **12**, 3 (1990).
- [52] T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, and G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1503 (1997).
- [53] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, and D. Velic, Phys. Rev. B **59**, 5926 (1999).
- [54] H. Ueba and T. Mii, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **71**, 537 (2000).
- [55] K. Boger, M. Roth, M. Weinelt, T. Fauster, and P. G. Reinhard, Phys. Rev. B **65**, 075104 (2002).
- [56] J.-C. Diels and W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamental, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [57] T. Meier, P. Thomas, and S. W. Koch, *Coherent Semiconductor Optics* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2007).
- [58] R. P. Feynman, F. L. Vernon, and R. W. Hellwarth, J. Appl. Phys. **28**, 49 (1957).
- [59] M. Rohlfing, P. Kruger, and J. Pollmann, Phys. Rev. B **52**, 1905 (1995).

- [60] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996).
- [61] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen* (Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1990).
- [62] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, in *Solid State Physics*, edited by D. G. Crane (Harcourt College Publishers, New York, 1976).
- [63] Y. P. Varshni, *Physica* **34**, 149 (1967).
- [64] P. Flubacher, A. J. Leadbetter, and J. A. Morrison, *Philosophical Magazine* **4**, 273 (1959).
- [65] T. Wasserrab, *Archiv Fur Elektrotechnik* **59**, 1 (1977).
- [66] K. E. Beu, F. J. Musil, and D. R. Whitney, *Acta Crystallographica* **15**, 1292 (1962).
- [67] A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [68] C. B. Duke, *Appl. Surf. Sci.* **65-66**, 543 (1993).
- [69] D. Haneman, *Rep. Prog. Phys.* **50**, 1045 (1987).
- [70] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
- [71] J. J. Lander, *Surface Science* **1**, 125 (1964).
- [72] U. Höfer, L. Li, G. A. Ratzlaff, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **52**, 5264 (1995).
- [73] C. Voelkmann, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [74] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985).
- [75] K. Takayanagi, T. Y., and M. Takahashi, *J. Vac. Sci. Technol.* **3**, 1502 (1985).
- [76] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- [77] J. Viernow, J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, F. M. Leibsle, F. K. Men, and F. J. Himpsel, *Applied Physics Letters* **72**, 948 (1998).
- [78] J. L. Lin, D. Y. Petrovykh, J. Viernow, F. K. Men, D. J. Seo, and F. J. Himpsel, *Journal of Applied Physics* **84**, 255 (1998).
- [79] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [80] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **181**, 346 (1987).
- [81] R. Erlandsson, L. Olsson, and P. Martensson, *Physical Review B* **54**, R8309 (1996).

- [82] L. Olsson, R. Wigren, and R. Erlandsson, *Review of Scientific Instruments* **67**, 2289 (1996).
- [83] T. Uchihashi, Y. Sugawara, T. Tsukamoto, M. Ohta, S. Morita, and M. Suzuki, *Physical Review B* **56**, 9834 (1997).
- [84] N. Nakagiri, M. Suzuki, K. Okiguchi, and H. Sugimura, *Surface Science* **373**, L329 (1997).
- [85] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart, *Science* **289**, 422 (2000).
- [86] I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, P. H. Fuoss, J. B. Stark, and P. A. Bennett, *Physical Review B* **33**, 7013 (1986).
- [87] R. J. Culbertson, L. C. Feldman, and P. J. Silverman, *Physical Review Letters* **45**, 2043 (1980).
- [88] R. M. Tromp, E. J. van Loenen, M. Iwami, and F. W. Saris, *Solid State Communications* **44**, 971 (1982).
- [89] R. M. Tromp and E. J. van Loenen, *Surface Science* **155**, 441 (1985).
- [90] T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Phys. Rev. B* **12**, 5349 (1975).
- [91] H. Huang, S. Y. Tong, W. E. Packard, and M. B. Webb, *Physics Letters A* **130**, 166 (1988).
- [92] S. Y. Tong, H. Huang, C. M. Wei, W. E. Packard, F. K. Men, G. Glander, and M. B. Webb, *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films* **6**, 615 (1988).
- [93] W. A. Harrison, *Surface Science* **55**, 1 (1976).
- [94] J. E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 154 (1986).
- [95] G. X. Qian and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B* **35**, 1288 (1987).
- [96] R. D. Meade and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **40**, 3905 (1989).
- [97] G. B. Adams and O. F. Sankey, *Physical Review Letters* **67**, 867 (1991).
- [98] I. Stich, M. C. Payne, R. D. Kingsmith, J. S. Lin, and L. J. Clarke, *Physical Review Letters* **68**, 1351 (1992).
- [99] K. D. Brommer, M. Needels, B. E. Larson, and J. D. Joannopoulos, *Physical Review Letters* **68**, 1355 (1992).
- [100] K. D. Brommer, B. E. Larson, M. Needels, and J. D. Joannopoulos, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers* **32**, 1360 (1993).

- [101] K. D. Brommer, M. Galvan, A. Dalpino, and J. D. Joannopoulos, *Surf. Sci.* **314**, 57 (1994).
- [102] J. N. Kim, M. L. Yeh, F. S. Khan, and J. W. Wilkins, *Physical Review B* **52**, 14709 (1995).
- [103] C. Noguez, A. I. Shkrebtii, and R. Delsole, *Surface Science* **331**, 1349 (1995).
- [104] H. Lim, K. Cho, I. Park, J. D. Joannopoulos, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **52**, 17231 (1995).
- [105] I. Stich, K. Terakura, and B. E. Larson, *Physical Review Letters* **74**, 4491 (1995).
- [106] I. Stich, J. Kohanoff, and K. Terakura, *Physical Review B* **54**, 2642 (1996).
- [107] D. R. Alfonso, C. Noguez, D. A. Drabold, and S. E. Ulloa, *Physical Review B* **54**, 8028 (1996).
- [108] H. Lim, K. Cho, R. B. Capaz, J. D. Joannopoulos, K. D. Brommer, and B. E. Larson, *Physical Review B* **53**, 15421 (1996).
- [109] K. Cho, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5078 (1997).
- [110] S. H. Ke, T. Uda, and K. Terakura, *Physical Review B* **62**, 15319 (2000).
- [111] W. Mönch, in *Semiconductor Surfaces and Interfaces, Third Edition*, edited by H. L. D. L. M. Gerhard Ertl, Robert Gomer (Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001).
- [112] P. Avouris and R. Wolkow, *Phys. Rev. B* **39**, 5091 (1989).
- [113] J. Ortega, F. Flores, and A. L. Yeyati, *Phys. Rev. B* **58**, 4584 (1998).
- [114] R. I. G. Uhrberg, T. Kaurila, and Y. C. Chao, *Phys. Rev. B* **58**, R1730 (1998).
- [115] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **38**, 4033 (1988).
- [116] K. Hricovini, R. Günther, P. Thiry, A. Taleb-Ibrahimi, G. Indlekofer, J. E. Bonnet, P. Dumas, Y. Petroff, X. Blase, X. Y. Zhu, S. G. Louie, Y. J. Chabal, and P. Thiry, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1992 (1993).
- [117] P. Martensson, W. X. Ni, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **36**, 5974 (1987).
- [118] U. Höfer, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **63**, 533 (1996).
- [119] R. Losio, K. N. Altmann, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **61**, 10845 (2000).
- [120] J. E. Rowe and H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 421 (1974).
- [121] D. E. Eastman, F. J. Himpsel, and J. F. van der Veen, *Solid State Communications* **35**, 345 (1980).

- [122] F. J. Himpsel, D. E. Eastman, P. Heimann, B. Reihl, C. W. White, and D. M. Zehner, *Phys. Rev. B* **24**, 1120 (1981).
- [123] H. Neddermeyer, U. Misse, and P. Rupieper, *Surface Science* **117**, 405 (1982).
- [124] J. E. Demuth, B. N. J. Persson, and A. J. Schell-Sorokin, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2214 (1983).
- [125] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, U. O. Karlsson, J. M. Nicholls, P. E. S. Persson, S. A. Flodström, R. Engelhardt, and E. E. Koch, *Phys. Rev. B* **31**, 3795 (1985).
- [126] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and P. E. S. Persson, *Phys. Rev. B* **31**, 3805 (1985).
- [127] J. E. Demuth, W. J. Thompson, N. J. DiNardo, and R. Imbihl, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1408 (1986).
- [128] G. V. Hansson and R. I. G. Uhrberg, *Surface Science Reports* **9**, 197 (1988).
- [129] R. Negishi, M. Suzuki, and Y. Shigeta, *Journal of Applied Physics* **98**, 063712 (2005).
- [130] T. Fauster and F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1111 (1983).
- [131] F. J. Himpsel and T. Fauster, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 815 (1984).
- [132] J. M. Nicholls and B. Reihl, *Phys. Rev. B* **36**, 8071 (1987).
- [133] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Science* **234**, 304 (1986).
- [134] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Physical Review B* **34**, 1388 (1986).
- [135] R. Wolkow and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1049 (1988).
- [136] S. Heike, S. Watanabe, Y. Wada, and T. Hashizume, *Physical Review Letters* **81**, 890 (1998).
- [137] J. Myslivecek, A. Strozecka, J. Steffl, P. Sobotik, I. Ost'adal, and B. Voigtlander, *Physical Review B* **73**, 161302 (2006).
- [138] S. Modesti, H. Gutzmann, J. Wiebe, and R. Wiesendanger, *Physical Review B* **80**, 125326 (2009).
- [139] J. E. Rowe and H. Ibach, *Physical Review Letters* **31**, 102 (1973).
- [140] U. Backes and H. Ibach, *Solid State Commun.* **40**, 575 (1981).
- [141] J. M. Layet, J. Y. Hoarau, H. Luth, and J. Derrien, *Phys. Rev. B* **30**, 7355 (1984).
- [142] B. N. J. Persson and S. Andersson, *Phys. Rev. B* **29**, 4382 (1984).

- [143] T. Umeda, M. Nishizawa, T. Yasuda, J. Isoya, S. Yamasaki, and K. Tanaka, *Physical Review Letters* **86**, 1054 (2001).
- [144] D. Fick, R. Veith, H. D. Ebinger, H. J. Jansch, C. Weindel, H. Winnefeld, and J. J. Paggel, *Phys. Rev. B* **60**, 8783 (1999).
- [145] R. Schillinger, C. Bromberger, H. J. Jansch, H. Kleine, O. Köhlert, C. Weindel, and D. Fick, *Phys. Rev. B* **72**, 115314 (2005).
- [146] T. Sjodin, H. Petek, and H. L. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5664 (1998).
- [147] T. Sjodin, C. M. Li, H. Petek, and H. L. Dai, *Chem. Phys.* **251**, 205 (2000).
- [148] P. Bratu, K. L. Kompa, and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **49**, 14070 (1994).
- [149] P. Bratu and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1625 (1995).
- [150] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer, and R. Russ, *Phys. Rev. B* **54**, 5978 (1996).
- [151] J. R. Goldman and J. A. Prybyla, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1364 (1994).
- [152] K. Shudo, S. Takeda, and T. Munakata, *Phys. Rev. B* **65**, 075302 (2002).
- [153] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 106 (1973).
- [154] E. Louis, F. Flores, F. Guinea, and C. Tejedor, *Solid State Commun.* **44**, 1633 (1982).
- [155] J. Ortega, F. Flores, R. Pérez, and A. L. Yeyati, *Prog. Surf. Sci.* **59**, 233 (1998).
- [156] J. Ortega, A. L. Yeyati, and F. Flores, *Appl. Surf. Sci.* **123**, 131 (1998).
- [157] W. Daum, H. Ibach, and J. E. Muller, *Physical Review Letters* **59**, 1593 (1987).
- [158] I. Barke, F. Zheng, A. R. Konicek, R. C. Hatch, and F. J. Himpsel, *Physical Review Letters* **96**, 216801 (2006).
- [159] F. J. Himpsel, G. Hollinger, and R. A. Pollak, *Phys. Rev. B* **28**, 7014 (1983).
- [160] F. J. Himpsel, B. S. Meyerson, F. R. Mc Feely, J. F. Morar, A. Taleb-Ibrahimi, and J. A. Yarmoff, in *Photoemission and Absorption Spectroscopy of Solids and Interfaces with Synchrotron Radiation*, edited by M. Campagna and R. Rosei (North Holland, Amsterdam, 1990), p. 203.
- [161] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Hoboken, 1981).
- [162] J. Bardeen, *Physical Review* **71**, 717 (1947).
- [163] R. Haight, J. Bokor, R. R. Freeman, and P. H. Bucksbaum, *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films* **4**, 1481 (1986).

- [164] J. P. Long, H. R. Sadeghi, J. C. Rife, and M. N. Kabler, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1158 (1990).
- [165] R. Bachmann, *Physik Der Kondensierten Materie* **8**, 31 (1968).
- [166] G. M. Guichar, C. A. Sebenne, G. Garry, and M. Balkanski, *Vide-science Technique Et Applications* **30**, 88 (1975).
- [167] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surf. Sci. Rep.* **35**, 1 (1999).
- [168] R. J. Culbertson, L. C. Feldman, P. J. Silverman, and R. Haight, *J. Vac. Sci. Technol.* **20**, 868 (1982).
- [169] K. Oura, M. Naitoh, F. Shoji, J. Yamane, K. Umezawa, and T. Hanawa, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* **45**, 199 (1990).
- [170] E. G. McRae and C. W. Caldwell, *Physical Review Letters* **46**, 1632 (1981).
- [171] N. Ohse and K. Yagi, *Surface Science* **217**, L430 (1989).
- [172] C. Beitia, W. Preyss, R. DelSole, and Y. Borensztein, *Phys. Rev. B* **56**, R4371 (1997).
- [173] A. Fujimori, M. Grioni, J. J. Joyce, and J. H. Weaver, *Physical Review B* **31**, 8291 (1985).
- [174] S. Sakurai, Y. Hasegawa, T. Hashizume, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, H. W. Pickering, and S. Hyodo, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 259 (1990).
- [175] H. Tokumoto, K. Miki, H. Murakami, H. Bando, M. Ono, and K. Kajimura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 255 (1990).
- [176] J. J. Boland, *Surf. Sci.* **244**, 1 (1991).
- [177] J. J. Boland, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **9**, 764 (1991).
- [178] J. J. Boland, *Journal of Physical Chemistry* **95**, 1521 (1991).
- [179] M. Roy and Y. Borensztein, *Surface Science* **331**, 453 (1995).
- [180] C. Noguez, C. Beitia, W. Preyss, A. I. Shkrebtii, M. Roy, Y. Borensztein, and R. DelSole, *Physical Review Letters* **76**, 4923 (1996).
- [181] D. Rogers and T. Tiedje, *Phys. Rev. B* **53**, 13227 (1996).
- [182] K. Mortensen, D. M. Chen, P. J. Bedrossian, J. A. Golovchenko, and F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **43**, 1816 (1991).
- [183] A. Vittadini and A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4756 (1995).

- [184] H. Kuramochi, H. Uchida, Y. Kuwahara, K. Watanabe, and M. Aono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L1343 (1997).
- [185] R. L. Lo, I. S. Hwang, M. S. Ho, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5584 (1998).
- [186] R. L. Lo, M. S. Ho, I. S. Hwang, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. B* **58**, 9867 (1998).
- [187] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, and D. Bruchmann, *Solid State Commun.* **38**, 1155 (1981).
- [188] H. Kobayashi, K. Edamoto, M. Onchi, and M. Nishijima, *J. Chem. Phys.* **78**, 7429 (1983).
- [189] U. Jansson and K. J. Uram, *J. Chem. Phys.* **91**, 7978 (1989).
- [190] J. J. Koulmann, D. Steinmetz, F. Ringeisen, and D. Bolmont, *Physica B* **170**, 492 (1991).
- [191] M. Naitoh, H. Shimaya, A. Watanabe, and S. Nishigaki, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-regular Papers Short Notes & Review Papers* **37**, 2033 (1998).
- [192] A. Ichimiya and S. Mizuno, *Surf. Sci.* **191**, L765 (1987).
- [193] Y. Horio, A. Ichimiya, S. Kohmoto, and H. Nakahara, *Surface Science* **257**, 167 (1991).
- [194] J. Z. Que, M. W. Radny, and P. V. Smith, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 4205 (1996).
- [195] J. Z. Que, M. W. Radny, and P. V. Smith, *Surface Science* **391**, 161 (1997).
- [196] G. Schulze and M. Henzler, *Surf. Sci.* **124**, 336 (1983).
- [197] C. Kleint and K. D. Brzoska, *Surf. Sci.* **231**, 177 (1990).
- [198] R. M. Wallace, P. A. Taylor, W. J. Choyke, and J. T. Yates, *Surf. Sci.* **239**, 1 (1990).
- [199] G. A. Reider, U. Höfer, and T. F. Heinz, *J. Chem. Phys.* **94**, 4080 (1991).
- [200] M. L. Wise, B. G. Koehler, P. Gupta, P. A. Coon, and S. M. George, *Surf. Sci.* **258**, 166 (1991).
- [201] C. M. Greenlief, S. M. Gates, and P. A. Holbert, *Chemical Physics Letters* **159**, 202 (1989).
- [202] A. Vittadini and A. Selloni, *Surf. Sci.* **383**, L779 (1997).
- [203] F. Owman and P. Martensson, *Surface Science* **303**, L367 (1994).

- [204] F. Owman and P. Martensson, *Surf. Sci.* **324**, 211 (1995).
- [205] M. Dürr and U. Höfer, *Surf. Sci. Rep.* **61**, 465 (2006).
- [206] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, T. Fauster, and M. Rohlfing, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **80**, 995 (2005).
- [207] J. Bokor, R. Haight, R. H. Storz, J. Stark, R. R. Freeman, and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. B* **32**, 3669 (1985).
- [208] R. Haight, J. A. Silberman, and M. I. Lilie, *Review of Scientific Instruments* **59**, 1941 (1988).
- [209] R. Haight and J. A. Silberman, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 815 (1989).
- [210] R. Haight and D. R. Peale, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3979 (1993).
- [211] M. Weinelt, M. Kutschera, T. Fauster, and M. Rohlfing, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 126801 (2004).
- [212] S. Tanaka and K. Tanimura, *Surf. Sci.* **529**, L251 (2003).
- [213] R. Haight and M. Baeumler, *Phys. Rev. B* **46**, 1543 (1992).
- [214] J. Shah, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, Vol. 115 of *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [215] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and A. Rubio, *Chem. Phys.* **251**, 1 (2000).
- [216] A. Damm, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [217] W. Berthold, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [218] M. Rohleder, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [219] K. Schubert, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [220] C. H. Schwalb, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2008.
- [221] *PHOIBOS Hemispherical Energy Analyzer Series 1.6.3, Manual*, SPECS, Berlin, 2003.
- [222] *Coherent Mira Seed Laser Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1996.
- [223] *Coherent RegA Model 9050 Laser Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1997.
- [224] D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).

- [225] *The Coherent Model 9450/9850 Optical Parametric Amplifier Operator's Manual*, Coherent, Inc., Santa Clara, USA, 1998.
- [226] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 1 ed. (Academic Press, Boston, 1992).
- [227] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [228] P. Bratu, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1994.
- [229] H. Ibach and J. E. Rowe, *Surf. Sci.* **43**, 481 (1974).
- [230] H. Froitzheim, U. Köhler, and H. Lammering, *Surf. Sci.* **149**, 537 (1985).
- [231] I. Bezel, K. J. Gaffney, S. Garrett-Roe, S. H. Liu, A. D. Miller, P. Szymanski, and C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **120**, 845 (2004).
- [232] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Advances in Chemical Physics* **49**, 533 (1982).
- [233] G. F. Giuliani and J. J. Quinn, *Phys. Rev. B* **26**, 4421 (1982).
- [234] M. Kutschera, M. Weinelt, M. Rohlfing, and T. Fauster, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **88**, 519 (2007).
- [235] A. Spende, Bachelorarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2010.
- [236] R. Z. Bachrach, M. Skibowski, and F. C. Brown, *Physical Review Letters* **37**, 40 (1976).
- [237] O. Jagutzki, J. S. Lapington, L. B. C. Worth, U. Spillman, V. Mergel, and H. Schmidt-Bocking, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **477**, PII S0168 (2002).
- [238] O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Spillmann, R. Dörner, and H. Schmidt-Bocking, *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section A-accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **477**, PII S0168 (2002).
- [239] R. Dörner, V. Mergel, L. Spielberger, O. Jagutzki, M. Unverzagt, W. Schmitt, J. Ullrich, R. Moshhammer, H. Khemliche, M. Prior, R. E. Olson, L. Zhaoyuan, W. Wu, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking, *AIP Conf. Proc.* **360**, 495 (1995).
- [240] J. Ullrich, R. Moshhammer, A. Dorn, R. Dörner, L. P. H. Schmidt, and H. Schmidt-Bocking, *Reports On Progress In Physics* **66**, PII S0034 (2003).
- [241] H. Schmidt-Böcking, *Physik Journal* **9**, 39 (2010).
- [242] M. Rohleder, K. Duncker, W. Berthold, J. Gädde, and U. Höfer, *New Journal of Physics* **7**, 103 (2005).
- [243] F. Forster, S. Hüfner, and F. Reinert, *J. Phys. Chem. B* **108**, 14692 (2004).

- [244] P. S. Kirchmann, L. Rettig, D. Nandi, U. Lipowski, M. Wolf, and U. Bovensiepen, Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. **91**, 211 (2008).
- [245] K. Duncker, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2003.
- [246] *MCP Delay Line Detector Manual, Version 9.22.1003.1*, RoentDek Handels GmbH, Kelkheim, Germany, 2010.
- [247] O. Jagutzki, A. Cerezo, A. Czasch, R. Dorner, M. Hattass, M. Huang, V. Mergel, U. Spillmann, K. Ullmann-Pfleger, T. Weber, H. Schmidt-Bocking, and G. D. W. Smith, Ieee Transactions On Nuclear Science **49**, 2477 (2002).
- [248] I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew, in *Taschenbuch der Mathematik, 23. Auflage*, edited by G. Grosche, V. Ziegler, and D. Ziegler (Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1987).
- [249] J. Terrien, Metrologia **11**, 179 (1975).
- [250] W. T. Sommer, Phys. Rev. Lett. **12**, 271 (1964).
- [251] E. M. Cole and H. M. Cohen, Phys. Rev. Lett. **23**, 1238 (1969).
- [252] V. B. Shikin, Soviet Physics JETP **31**, 936 (1970).
- [253] P. M. Echenique and J. B. Pendry, Journal of Physics C-Solid State Physics **11**, 2065 (1978).
- [254] T. Fauster and W. Steinmann, in *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, edited by P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995), Vol. 2, pp. 347–411.
- [255] D. Straub and F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **52**, 1922 (1984).
- [256] V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, and J. Rogozik, Phys. Rev. Lett. **52**, 1919 (1984).
- [257] E. V. Chulkov, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, D. Sanchez-Portal, V. M. Silkin, V. P. Zhukov, and P. M. Echenique, Chem. Rev. **106**, 4160 (2006).
- [258] E. V. Chulkov, I. Sarria, V. M. Silkin, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **80**, 4947 (1998).
- [259] J. Osma, I. Sarria, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique, Phys. Rev. B **59**, 10591 (1999).
- [260] W. Berthold, P. Feulner, and U. Höfer, Chem. Phys. Lett. **358**, 502 (2002).
- [261] E. V. Chulkov, V. M. Silkin, and P. M. Echenique, Surf. Sci. **437**, 330 (1999).
- [262] A. Damm, K. Schubert, J. Güdde, and U. Höfer, Phys. Rev. B **80**, 205425 (2009).

- [263] K. Schubert, A. Damm, S. V. Ereameev, M. Marks, M. Shibuta, W. Berthold, J. Gdde, A. G. Borisov, S. S. Tsirkin, E. V. Chulkov, and U. Höfer, , in preparation.
- [264] R. L. Lingle, N. H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill, and C. B. Harris, *Chem. Phys.* **205**, 191 (1996).
- [265] M. Marks, C. H. Schwalb, K. Schubert, J. Gdde, and U. Höfer, *Phys. Rev. B* , submitted.
- [266] I. Sarria, J. Osma, E. V. Chulkov, J. M. Pitarke, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **60**, 11795 (1999).
- [267] A. Garcia-Lekue, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Liebsch, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **68**, 045103 (2003).
- [268] I. Klierer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin, *Science* **288**, 1399 (2000).
- [269] M. Becker, S. Crampin, and R. Berndt, *Appl. Phys. A* **88**, 555 (2007).
- [270] S. Passlack, S. Mathias, O. Andreyev, D. Mittnacht, M. Aeschlimann, and M. Bauer, *J. Appl. Phys.* **100**, 024912 (2006).
- [271] W. Berthold, F. Rebrost, P. Feulner, and U. Hfer, *Appl. Phys. A* **78**, 131 (2004).
- [272] K. Boger, T. Fauster, and M. Weinelt, *New J. Phys.* **7**, 1 (2005).
- [273] J. Gdde, M. Rohleder, T. Meier, S. W. Koch, and U. Höfer, *Science* **318**, 1287 (2007).
- [274] M. Roth, M. Pickel, M. Weinelt, and T. Fauster, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **78**, 149 (2004).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema der Ein- und Zweiphotonen-Photoemission	5
2.2	Schema zur Geometrie eines Photoemissionsexperiments	7
2.3	Schema eines 3-Niveausystems	9
2.4	Volumenbandstruktur von Silizium und erste Brillouinzone	13
2.5	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Silizium	14
2.6	Geometrische Struktur der Si(111) 7×7 Einheitszelle	16
2.7	Erweitertes Zonenschema der Si(111) 7×7 Oberflächenbandstruktur	18
2.8	Schema der bei Halbleitern auftretenden Bandverbiegung	20
2.9	Wasserstoffdesorption von Si(111) aus [167] nach [196]	23
2.10	2PPE Spektren und Oberflächenbandstruktur von Ge(111) 2×1	24
2.11	Oberflächenbandstruktur von Si(100) c(4×2)	25
2.12	SHG Signal als Funktion der Verzögerungszeit und Fluenz des Anregelaserpulses und abgeleitete Population des Adatombands	27
3.1	Schema des Specs Phoibos	30
3.2	Schema des optischen Aufbaus	32
3.3	Schema von Zweiphotonen-Prozessen	37
3.4	Bild der Si(111) 7×7 Probe mit Probenhalter und typischer Präparationszyklus	38
3.5	XPS Spektren von Si(111) 7×7 für verschiedene Endtemperaturen der Präparation	39
3.6	Schema zu Austrittsenergiebestimmung	40
3.7	2PPE Spektren in normaler Emission	41
3.8	LEED Bilder der sauberen und mit Wasserstoff bedeckten Si(111) 7×7 Oberfläche bei 80 K und 120.3 eV	42
3.9	UP Spektrum von Si(111) 7×7 bei 80 K mit He-I und He-II	43
3.10	UP Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K bei verschiedenen Parallelimpulsen	44
3.11	UP Spektrum von wasserstoffbedeckter Si(111) 7×7 Oberfläche und Differenzspektrum	45
3.12	Zusammengesetzte He-I UP Spektren	45
4.1	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben temperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.55 eV und einer Abfragephotonenenergie von 4.92 eV	48
4.2	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben temperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.56 eV und einer Abfragephotonenenergie von 4.48 eV	50

4.3	2PPE Spektrum von Si(111) 7×7 im zeitlichen Überlapp und Fit der verschiedenen Beiträge	50
4.4	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur für unterschiedliche Anregungsphotonenenergien bei konstanter Abfragephotonenenergie	53
4.5	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur für unterschiedliche Polarisationskombinationen der IR und UV Laserpulse	54
4.6	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur mit und ohne Bedeckung durch atomaren Wasserstoff	56
4.7	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen	57
4.8	Logarithmisch skalierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen	58
4.9	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen und Zerfallszeiten	59
4.10	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K und 300 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen.	60
4.11	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit GR-Laserpulsen und Zerfallszeiten	61
4.12	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K und 300 K Proben­temperatur bei Anregung mit GR-Laserpulsen.	62
4.13	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen	63
4.14	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen	64
4.15	2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur und einer Anregungsphotonenenergie von 1.56 eV und einer Abfragephotonenenergie von 4.48 eV	65
4.16	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen für verschiedene Parallelimpulse im U_1 Band	66
4.17	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen für verschiedene Parallelimpulse bei der Energie des CBM	66
4.18	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit 2.22 eV Laserpulsen für verschiedene Parallelimpulse bei der Energie des CBM	67
4.19	Normierte zeitabhängige 2PPE Spektren von Si(111) 7×7 bei 80 K Proben­temperatur bei Anregung mit IR Laserpulsen für verschiedene Parallelimpulse im S_1 Band	68
4.20	Abhängigkeit der Photoemissionsintensität des U_1 Bands vom Parallelimpuls	69
4.21	Zweidimensionale k_x/k_y Spektren für beide Richtungen des Parallelimpulses	70
4.22	Energiespektren der Si(111) 7×7 Oberfläche in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen IR und UV Laserpuls	72

4.23	Erweitertes Zonenschema der Si(111) 7×7 Oberflächenbandstruktur mit experimentellen Ergebnissen	75
4.24	Anregungsschema und mögliche Zuordnung der Photoemissionssignale zu Anfangszuständen	77
5.1	Geometrie eines typischen zeit- und winkelaufgelösten 2PPE Experiments	84
5.2	Prinzipieller Aufbau des Elektronenflugzeitspektrometers	85
5.3	<i>Delay-line</i> Detektor und Flugzeitspektrometer an der Vakuumkammer	87
5.4	Funktionsprinzips eines <i>delay-line</i> Detektors	87
5.5	Durch an der Probe gestreute Photonen erzeugtes Flugzeitspektrum	90
5.6	Abhängigkeit der Energieauflösung von der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Driftstrecken	93
5.7	Abhängigkeit der Parallelimpulsauflösung von der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene Driftstrecken und zwei verschiedene Werte von k_{\parallel}	94
5.8	Abgedeckter Parallelimpulsbereich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für den einstellbaren Bereich an Driftstrecken	94
5.9	Veränderung der Position des Photonensignals als Funktion des Spektrometerverschubs	96
5.10	Rotationsparaboloid der Bildpotentialzustände	99
5.11	Vergleich von Inter- und Intradbandzerfall	101
5.12	XPS Spektrum und LEED Aufnahme der präparierten Cu(100) Oberfläche	102
5.13	Anregungsschema mit Cu(100) Oberflächenbandstruktur	103
5.14	Flugzeitspektrum von Cu(100)	105
5.15	Energiespektren von Cu(100) in normaler Emission	107
5.16	Zweidimensionale $E(k_{\parallel})$ Spektren von Cu(100)	109
5.17	Zweidimensionale k_x/k_y Spektren von Cu(100)	111
5.18	k_x/k_y Spektren von Cu(100) für verschiedene Verzögerungszeiten	113
5.19	Transformation der kartesischen in polare Parallelimpulskoordinaten	114
5.20	Spektren in polaren Parallelimpulskoordinaten für verschiedene Verzögerungszeiten	115
5.21	Azimutale Abhängigkeit des Photoemissionssignals von der Verzögerungszeit	116
5.22	Pump-Abfragespektren für ausgewählte Regionen	116
5.23	Fitergebnisse der Lebensdauern als Funktion von k_{ϕ}	117

Wissenschaftlicher Werdegang

06/2002	Allgemeine Hochschulreife
10/2002–08/2007	Studium der Physik an der Philipps-Universität Marburg
08/2006–08/2007	Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik, Prof. Dr. U. Höfer
08/2007	Diplom in Physik
09/2007–08/2010	Stipendiat des Graduiertenkollegs <i>Electron-Electron Interactions in Solids</i>
09/2007–11/2011	Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe Oberflächendynamik, Prof. Dr. U. Höfer

Danksagung

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, diesen Personen zu danken.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer für das in mich gesetzte Vertrauen, die Möglichkeit, in seiner Gruppe promovieren zu dürfen, und die vielfältige Unterstützung meiner Arbeit danken.

Ich danke Prof. Dr. Kerstin Volz für das Interesse an meiner Arbeit und die Bereitschaft, das Zweitgutachten für meine Arbeit zu erstellen. Ich danke auch Prof. Dr. Stephan W. Koch und Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel für die Mitarbeit in meiner Prüfungskommission.

Ganz besonders danke ich PD Dr. Jens Güdde. Seine an- und ausdauernde Unterstützung in allen Lagen des Doktorandenlebens war eine unschätzbare Hilfe.

Mein Dank gilt weiterhin den Mitarbeitern um Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking von der Goethe-Universität Frankfurt am Main und der Firma RoentDek, insbesondere Dr. Achim Czasch und Dr. Ottmar Jagutzki, sowie PD Dr. Peter Feulner von der TU München für die fruchtbare Zusammenarbeit beim Aufbau und der Inbetriebnahme des neuen Flugzeitspektrometers.

Ich danke allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die freundschaftliche Zusammenarbeit während der vergangenen Jahre. Die Kaffeepausen zu den verschiedensten Tages- und Nachtzeiten waren stets Quelle neuer Inspiration.

Manfred Preis und der feinmechanischen Werkstatt, sowie Dr. Matthias Born, Carsten Schindler und dem Team der Elektronikwerkstatt möchte ich dafür danken, dass sie stets schnell, unkompliziert und innovativ zur Lösung zum Teil anspruchsvoller technischer und elektronischer Aufgaben beigetragen haben.

Meiner Familie und insbesondere meinen Eltern Volkhard und Liane Damm danke ich für die fortdauernde Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen.

Ich danke meiner Freundin Ena, dass sie mir Kraft und Rückhalt gibt und mich stets erinnert, dass es noch andere wichtige Sachen im Leben gibt.

Allen ganz herzlichen Dank.